

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNET COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 20 November 2000 (20.11.00)	
International application No. PCT/EP00/03464	Applicant's or agent's file reference 0050/49942
International filing date (day/month/year) 17 April 2000 (17.04.00)	Priority date (day/month/year) 27 April 1999 (27.04.99)
Applicant DETERING, Jürgen et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
 02 October 2000 (02.10.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
 \_\_\_\_\_

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Pascal Piriou Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PACENT COOPERATION TREAT

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

AST

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

D-67056 Ludwigshafen

ALLEMAGNE Patente, Marken u. Lizenzen

10. JULI 2000

Date of mailing (day/month/year) 30 June 2000 (30.06.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 0050/49942	
International application No. PCT/EP00/03464 ✓	International filing date (day/month/year) 17 April 2000 (17.04.00) ✓
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 27 April 1999 (27.04.99) ✓
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
27 April 1999 (27.04.99)	19918967.6	DE	08 June 2000 (08.06.00)
06 Dec 1999 (06.12.99)	19958703.5	DE	08 June 2000 (08.06.00)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Peggy Steunenberg

Telephone No. (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# PATENT COOPERATION TREATY

WO 00/65142  
PCT/EP00/03464

**PCT**

## NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:  
BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
D-67056 Ludwigshafen  
ALLEMAGNE

Patente, Marken u. Lizenzen  
10. NOV. 2000

Date of mailing (day/month/year) 02 November 2000 (02.11.00)		<b>IMPORTANT NOTICE</b>	
Applicant's or agent's file reference 0050/49942			
International application No. PCT/EP00/03464 ✓	International filing date (day/month/year) 17 April 2000 (17.04.00) ✓	Priority date (day/month/year) 27 April 1999 (27.04.99) ✓	
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

AU, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

BR, EP, JP, MX, NZ

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 02 November 2000 (02.11.00) under No. WO 00/65142

### REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

### REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

DL

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Continuation of Form PCT/IB/308

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF  
THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 02 November 2000 (02.11.00)	<b>IMPORTANT NOTICE</b>
<b>Applicant's or agent's file reference</b> 0050/49942	<b>International application No.</b> PCT/EP00/03464
<p>The applicant is hereby notified that, at the time of establishment of this Notice, the time limit under Rule 46.1 for making amendments under Article 19 has not yet expired and the International Bureau had received neither such amendments nor a declaration that the applicant does not wish to make amendments.</p>	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. Application No  
PCT/EP 00/03464

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08F8/00 C08G73/02 D06L3/12 D06P5/06 D06P5/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 523 955 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 20 January 1993 (1993-01-20)  page 7, line 15 page 7, line 41 - line 45 ---	1,3-5, 7-9, 11-13, 16,17, 20-23,25
X	GB 1 246 236 A (FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 15 September 1971 (1971-09-15) page 2, left-hand column, line 50 -right-hand column, line 107; claims --- -/--	1,3-5, 11-13, 16,23-25

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 September 2000

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Blas, V

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/03464

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 601 811 A (GALLAGHER KEVIN F ET AL) 11 February 1997 (1997-02-11)	1,2,4-6, 11, 13-15, 18-22,25 23,24
X	the whole document	
Y	EP 0 682 145 A (CIBA GEIGY AG) 15 November 1995 (1995-11-15)	1,2,4-6, 11, 13-15, 18-22,25
	the whole document	
X	US 5 830 441 A (CHAUDHURI RATAN K ET AL) 3 November 1998 (1998-11-03) the whole document	23
X	US 4 701 497 A (SERIZAWA HAJIME ET AL) 20 October 1987 (1987-10-20) the whole document	23 1,10
A		
X	US 4 366 207 A (ANTHONY BLAIR T) 28 December 1982 (1982-12-28) the whole document	23
X	DE 197 55 650 A (BASF AG) 22 April 1999 (1999-04-22) the whole document	23

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Initial Application No

PCT/EP 00/03464

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5474691 A	12-12-1995	CA 2192801 A EP 0773987 A JP 10504610 T WO 9603492 A US 5962402 A US 5733855 A US 5869443 A	08-02-1996 21-05-1997 06-05-1998 08-02-1996 05-10-1999 31-03-1998 09-02-1999
US 5888481 A	30-03-1999	CN 1198152 A EP 0871610 A JP 11513435 T WO 9713749 A	04-11-1998 21-10-1998 16-11-1999 17-04-1997
EP 0523955 A	20-01-1993	US 5134223 A AU 663507 B AU 2037392 A BR 9202739 A CA 2073812 A,C US 5243021 A ZA 9205369 A	28-07-1992 12-10-1995 21-01-1993 23-03-1993 18-01-1993 07-09-1993 17-01-1994
GB 1246236 A	15-09-1971	BE 747688 A CH 502298 A DE 1914059 A FR 2035129 A NL 7003715 A	31-08-1970 31-01-1971 01-10-1970 18-12-1970 22-09-1970
US 5601811 A	11-02-1997	AU 3208495 A WO 9603968 A US 5633403 A	04-03-1996 15-02-1996 27-05-1997
EP 0682145 A	15-11-1995	AU 689238 B AU 2000395 A BR 9502015 A CA 2149103 A GB 2289474 A JP 7310094 A NZ 272100 A ZA 9503826 A AU 685926 B AU 2000595 A BR 9502017 A GB 2289290 A JP 7310095 A NZ 272099 A US 5800862 A ZA 9503827 A AU 699317 B AU 2182795 A BR 9502895 A GB 2290803 A JP 8013327 A NZ 272404 A US 5688758 A ZA 9505170 A	26-03-1998 23-11-1995 05-03-1996 13-11-1995 22-11-1995 28-11-1995 26-07-1996 13-11-1995 29-01-1998 23-11-1995 12-12-1995 15-11-1995 28-11-1995 26-11-1996 01-09-1998 13-11-1995 03-12-1998 18-01-1996 05-08-1997 10-01-1996 16-01-1996 26-07-1996 18-11-1997 02-01-1996
US 5830441 A	03-11-1998	AU 2115199 A WO 9936049 A	02-08-1999 22-07-1999

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03464

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4701497 A	20-10-1987	JP 1777005 C	28-07-1993
		JP 4068622 B	02-11-1992
		JP 62010104 A	19-01-1987
		EP 0207495 A	07-01-1987
US 4366207 A	28-12-1982	DE 3361276 D	02-01-1986
		EP 0093968 A	16-11-1983
		JP 58217548 A	17-12-1983
DE 19755650 A	22-04-1999	AU 8936798 A	06-05-1999
		CN 1218661 A	09-06-1999
		EP 0911020 A	28-04-1999
		JP 11189521 A	13-07-1999
		US 6090374 A	18-07-2000

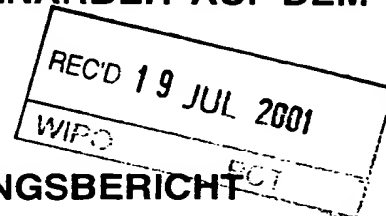
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)





Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/049942	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/03464	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 17/04/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 27/04/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK D06M13/402		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 9 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
 Diese Anlagen umfassen insgesamt 9 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☒ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  02/10/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  17.07.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Luethé, H  Tel. Nr. +49 89 2399 7519 

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-32                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-19                      eingegangen am                      23/05/2001    mit Schreiben vom    21/05/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,                      Seiten:
- ☐ Ansprüche,                      Nr.:
- ☐ Zeichnungen,                      Blatt:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**III. Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit**

1. Folgende Teile der Anmeldung wurden nicht daraufhin geprüft, ob die beanspruchte Erfindung als neu, auf erfinderischer Tätigkeit beruhend (nicht offensichtlich) und gewerblich anwendbar anzusehen ist:

☐ die gesamte internationale Anmeldung.

☒ Ansprüche Nr. 1-19.

**Begründung:**

☐ Die gesamte internationale Anmeldung, bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. beziehen sich auf den nachstehenden Gegenstand, für den keine internationale vorläufige Prüfung durchgeführt werden braucht (*genaue Angaben*):

☒ Die Beschreibung, die Ansprüche oder die Zeichnungen (*machen Sie hierzu nachstehend genaue Angaben*) oder die obengenannten Ansprüche Nr. 1-19 sind so unklar, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte (*genaue Angaben*):  
**siehe Beiblatt**

☐ Die Ansprüche bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. sind so unzureichend durch die Beschreibung gestützt, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte.

☐ Für die obengenannten Ansprüche Nr. wurde kein internationaler Recherchenbericht erstellt.

2. Eine sinnvolle internationale vorläufige Prüfung kann nicht durchgeführt werden, weil das Protokoll der Nukleotid- und/oder Aminosäuresequenzen nicht dem in Anlage C der Verwaltungsvorschriften vorgeschriebenen Standard entspricht:

☐ Die schriftliche Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.

☐ Die computerlesbare Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Feststellung

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-16, 18, 19
	Nein: Ansprüche	17
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-19
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-19
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**

**VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung**

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:  
**siehe Beiblatt**

**VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:  
**siehe Beiblatt**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Zu Punkt VIII**

**Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

1. Die Anmeldung erfüllt die Erfordernisse des Artikels 6 PCT nicht, weil die Ansprüche 1-19 nicht klar sind.
  - 1.1. Gemäß den unabhängigen Ansprüchen 1-4 (Verwendung), 14-16 (Verfahren) und 17 (Produkt) werden "Verbindungen (A), die die allgemeine Formel (II)" (siehe Anspruch 1) aufweisen (bzw. Verbindungen "mit der Struktureinheit der allgemeinen Formel (I)", "als textilfaseraffine UV-Absorber eingesetzt" (siehe Anspruch 1).

Für  $n=p=0$  und  $m=m'=1$  reduziert sich Formel (II) zu einem Benzoessäureamid, z.B. dem Benzoessäurediethanolamid, also zu einer Substanz, für die UV absorbierende Fähigkeiten nicht nachgewiesen sind. Somit umfassen diese Ansprüche derzeit Gegenstände, die gestellte Aufgabe, nämlich als textilfaseraffiner UV-Absorber verwendbar zu sein, nicht lösen.

Diese Analyse wird durch die Beschreibung (siehe Seite 1, Zeilen 6-8) gestützt: Offensichtlich soll die Struktureinheit der allgemeinen Formel (I) für die UV-Absorption verantwortlich sein.
  - 1.2. Zudem umfassen die unabhängigen Ansprüche 1, 8, 10, 12, 14, 15, 17, 18 und 19 eine derartige Vielzahl verschiedener Verbindungen, daß deren genaue Anzahl kaum noch ermittelt werden kann. Nur für einen geringen Bruchteil dieser Verbindungen ist jedoch deren Wirksamkeit als textilfaseraffine UV-Absorber belegt worden (siehe die Beschreibung). Aus diesem Grunde konnte sich der Internationale Recherchenbericht auch nur auf einen kleinen Teil der beanspruchten Verbindungen erstrecken (siehe auch Punkt V unten). Daraus ergibt sich weiter, daß auch keine den ganzen Umfang der beanspruchten Schutzbereiches umfassende Sachprüfung erfolgen kann. Dies begründet insgesamt einen Einwand unter Artikel 6 PCT gegen den Gegenstand vorliegender Anmeldung.
  - 1.5. Nach den Ansprüchen 1 und 17 steht "Y [bzw. Y'] für den Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder gemischt

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

aliphatisch-aromatischen Gruppierung ... welche mindestens m' primäre und/oder sekundäre Aminogruppen oder zusammen mindestens m' primäre und/oder sekundäre Aminogruppen und Hydroxylgruppen aufweist, **die zur Ausbildung von Amid-bzw. Esterbindungen mit der Struktureinheit der allgemeinen Formel (I) ... befähigt sind**" (Hervorhebung durch den bevollmächtigten Prüfer). Gemäß den Formeln ((II)) bzw. ((II)) jedoch scheinen jedoch tatsächlich alle Reste Y bzw. Y' zur Ausbildung solcher Bindungen befähigt zu sein.

Somit ist der hervorgehobene Ausdruck widersprüchlich, zumindest aber überflüssig und macht als solcher den Gegenstand der Ansprüche 1 und 17 unklar.

Weiter soll "m' eine Zahl von 1 bis 200" bezeichnen, "... wobei die Anzahl m der Struktureinheiten (I) 10 bis 100 % von m' ausmacht".

Es ist nach dem vorliegenden Wortlaut unklar, ob

- a) m' vollständig (zu 100%) durch m ersetzt sein soll oder
- b) m maximal die gleiche Anzahl, nämlich 100%, wie m' bezeichnen kann.

- 1.7. Ferner mangelt es den Ansprüchen insgesamt an Klarheit, da es aufgrund der Vielzahl unabhängiger Ansprüche, also die Ansprüche 1, 8, 10, 12, 14, 15, 17, 18 und 19, schwierig, wenn nicht unmöglich ist, den Gegenstand des Schutzbegehrens zu ermitteln, und damit Dritten die Feststellung des Schutzzumfangs in unzumutbarer Weise erschwert wird.

### **Zu Punkt III**

#### **Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit**

Aus den unter Punkt VIII (siehe oben) genannten Gründen ist derzeit eine **vollständige** begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit und der erfinderischen Tätigkeit nicht möglich (siehe aber Punkt V unten)

### **Zu Punkt V**

#### **Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: US-A-5 474 691 (SEVERNS JOHN C) 12. Dezember 1995 (1995-12-12)  
D2: US-A-5 888 481 (HEATH RICHARD B ET AL) 30. März 1999 (1999-03-30)  
D3: GB-A-1 246 236 (FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT)  
15. September 1971 (1971-09-15)

Die Dokumente D4-D7 wurden im internationalen Recherchenbericht nicht angegeben. Kopien der Dokumente liegen bei.

D4: DE-A-19653892  
D5: DE-B-1119510  
D6: US-A-3272855 (zitiert in D2)  
D7: US-A-4726942

Insofern der Gegenstand des Anspruchs 17 verstanden werden kann und im Sinne einer zügigen Durchführung der Sachprüfung:

2. Die vorliegende Anmeldung erfüllt das in Artikel 33(2) PCT genannte Kriterium nicht, weil der Gegenstand des Anspruchs 1 im Hinblick auf den in der Ausführungsordnung umschriebenen Stand der Technik (Regel 64.1- 64.3. PCT) nicht neu ist.

- 2.1. Dem Fachmann sind aus einschlägigen Handbüchern oder den 'Beilstein' zahlreiche Amide und Ester der Benzoessäure und der Zimtsäure bekannt, auch solche, die vom Gegenstand des Anspruchs 17 umfaßt werden.

Davon unabhängig offenbart das Dokument D4 (siehe Seite 3, Zeilen 10-11; Ansprüche 2, 7 und 14) "Diethanolamin-p-methoxy-zimtsäureester" als UV-Absorber in kosmetischen Formulierungen zum Schutz der menschlichen Haut und von Haaren vor schädigender UV-Strahlung (siehe Seite 2, Zeilen 6-12). Für  $p=1$  mit  $Z=\text{methoxy}$  und  $n=1$  mit  $X=-\text{CH}_2=\text{CH}_2-$  und  $m=m'=1$  bei

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Y'=Diethanolamin reduziert sich Formel (II) zum Diethanolamin-p-methoxyzimtsäureester.

Auch das entsprechende Amid, das p-Methoxyzimtsäure-diäthanolamid, ist aus D5 (siehe Beispiel 6) bekannt.

- 2.2. Der Gegenstand des unabhängigen Anspruchs 17 wird somit unabhängig voneinander durch D4 und D5 neuheitsschädlich getroffen. Die erforderliche Einheitlichkeit der Erfindung (Regel 13.1 PCT) ist damit insofern nicht mehr gegeben, als zwischen den Gegenständen dieser Ansprüche kein technischer Zusammenhang im Sinne der Regel 13.2 PCT besteht, der in einem oder mehreren gleichen oder entsprechenden besonderen technischen Merkmal(en) zum Ausdruck kommt.

Somit zerfällt vorliegende Anmeldung in eine Vielzahl separater Anmeldungen, deren Gegenstände sich u.A. aus den X, Y, Z und Y' untergeordneten einzelnen Verbindungen ergibt.

- 2.3. Falls nach Kenntnis der Lehre aus D4 für den Fachmann, aus welchem Grunde auch immer, noch ein Zweifel daran bestünde, daß die UV-Absorber aus D4 (oder D5), d.h. Zimtsäurederivate, geeignet sind auf Textilien aufgetragen zu werden, so würde dieser Zweifel durch die Lehre aus D1, D2, D3 oder D6 ausgeräumt.

Unabhängig voneinander offenbaren die Dokumente D1-D3, D6 und D7

- a) Verbindungen, die den allgemeinen Formeln (I), (II) und ((II)) entsprechen, mit dem Unterschied zu D4 oder D5 allerdings, daß Gruppierungen Y bzw. Y' Verwendung finden, die zwar denselben Substanzklassen angehören, aber die vorliegender Anmeldung nicht neuheitsschädlich treffen,
- b) deren Herstellung,
- c) deren Verwendung als textilfaseraffine UV-Absorber, z.B. zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblassung der Farbe, somit auch zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung (D1-D3, D6), sowie
- d) textile Materialien, die eine Verbindung (A) mit einer Struktureinheit der allgemeinen Formel (I) enthalten.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Ausgehend von den Dokumenten D1-D3 oder D6 ist deutlich, daß vorliegende Anmeldung kein technisches Problem löst, das mit der Lehre aus irgendeinem dieser Dokumente noch verbunden wäre.

Somit erfüllt vorliegende Anmeldung nicht die Erfordernisse von Artikel 33(3) PCT, weil der Gegenstand der Ansprüche 1-16, 18 und 19 keinen erfinderischen Schritt beinhaltet (Regel 65(1)(2) PCT).

**Zu Punkt VII**

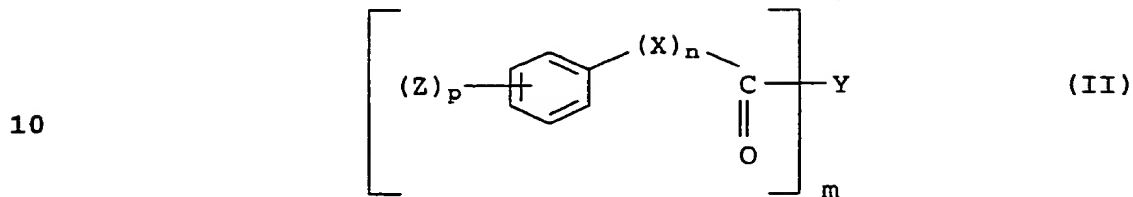
**Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung**

1. Die Beschreibung ist nicht an die neu eingereichten Ansprüche angepaßt.
2. Die Dokumente D1-D6 sind in der Beschreibung nicht genannt, somit sind die Erfordernisse der Regel 5.1 (a)(ii) PCT nicht erfüllt.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## Neue Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen (A), die die allgemeine Formel  
5 (II)



aufweisen, in der

15

X für Gruppierungen der Formel  $-\text{CR}^1=\text{CR}^2-$  oder eine Carbonylgruppe  $\text{C}=\text{O}$  steht, wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkoxy,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkoxycarbonyl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Acyloxy, Carboxyl, Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Sulfonyl,  $\text{C}_1$ -bis  $\text{C}_8$ -Alkylsulfonyl oder Phenyl, welches durch bis zu 3 Reste aus der Gruppe  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkoxy,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkoxycarbonyl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Acyloxy, Carboxyl, Cyano, Nitro, Chlor, Brom, Sulfonyl und  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylsulfonyl substituiert sein kann, bedeuten, wobei  $\text{R}^1$  auch für die Gruppierung  $-\text{NQ}-\text{CO}-$  stehen kann, welche mit ihrem Carbonyl-Kohlenstoffatom an die ortho-Position des angrenzenden Phenylkerns unter Ausbildung eines Benzopyrrolidon-Systems gebunden ist und in der Q Wasserstoff oder einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylrest bezeichnet,

20

25

30

Z Substituenten aus der Gruppe  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkoxy,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkoxycarbonyl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Acyloxy, Carboxyl, Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Sulfonyl,  $\text{C}_1$ -bis  $\text{C}_8$ -Alkylsulfonyl, Amino, Mono- oder Di- $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -alkylamino, Carboxamido, welches am Amidstickstoff ein oder zwei  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ - Alkylgruppen tragen kann, Hydroxy und gesättigte oder ungesättigte fünf- und sechsgliedrige heterocyclische Reste, welche benzanelliert sein können, bezeichnet, wobei jeweils zwei benachbarte Substituenten Z auch einen gesättigten oder ungesättigten fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden können, und wobei im Falle  $p=0$  eine ortho-ständige Carboxylgruppe zusammen mit der vorhandenen Carbonylgruppe unter Einbeziehung eines direkt an diese Carbonylgruppe gebundenen N-Atoms ein cyclisches Imid bilden kann,

35

40

45

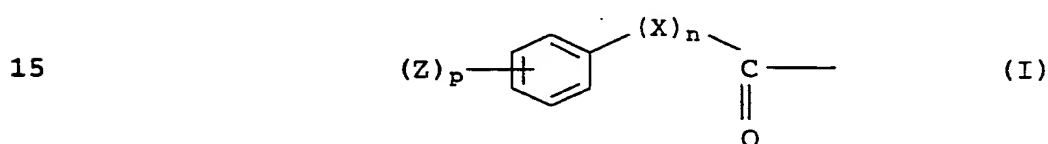
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2

n die Zahl 0, 1, 2 oder 3 bedeutet,

p die Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 bezeichnet,

5 Y für den Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder  
gemischt aliphatisch-aromatischen Gruppierung steht, wel-  
che mindestens m' primäre und/oder sekundäre Aminogruppen  
oder m' Hydroxylgruppen oder zusammen mindestens m' pri-  
10 märe und/oder sekundäre Aminogruppen und Hydroxylgruppen  
aufweist, die zur Ausbildung von Amid- bzw. Esterbindun-  
gen mit der Struktureinheit der allgemeinen Formel (I)



20 befähigt sind, wobei die genannte Gruppierung Y auch an  
vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien  
primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein  
kann,

25 m' eine Zahl von 1 bis 200 bezeichnet, wobei die Anzahl m  
der Struktureinheiten (I) 10 bis 100 % von m' ausmacht,  
mit der Maßgabe, daß jedoch mindestens eine Strukturein-  
heit (I) in den Verbindungen (II) vorhanden ist,

30 wobei die Gruppierung Y ausgewählt ist aus

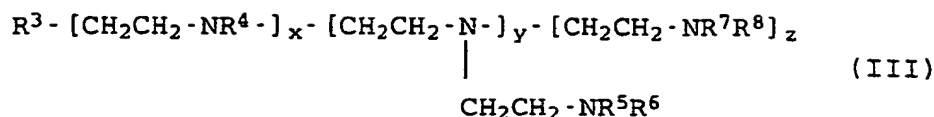
(a) einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Oligoamin  
ausgewählt aus der Gruppe Diethylentriamin, Dipropylen-  
triemin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pen-  
35 taethylenhexamin, N-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin,  
N,N-Dimethylethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin,  
3-Dimethylamino-1-propanol, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin,  
3-(Dimethylamino)propylamin, N,N'-Bis(3-aminopro-  
pyl)-1,2-ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetrakis(3-aminopro-  
40 pyl)-1,2-ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetrakis[3-(C<sub>1</sub>-bis  
C<sub>4</sub>-alkylamino)propyl]-1,2-ethylendiamin, N,N'-Bis(3-ami-  
nopropyl)piperazin und N,N'-Bis[3-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyla-  
mino)propyl]-piperazin;

45 (b) einem Polyethylenimin der allgemeinen Formel (III)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



3



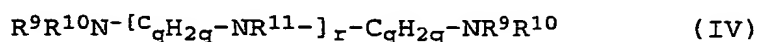
5

mit einer mittleren Molmasse ( $M_w$ ) von 200 bis 1.000.000, in der die Reste  $R^3$  bis  $R^8$  unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl-, -Alkoxy-, -Polyoxyethylen-, -Hydroxyalkyl-, -(Alkyl)carboxy-, -Phosphonoalkyl-, -Alkylaminoreste,  $C_2$ - bis  $C_{20}$ -Alkenylreste oder  $C_6$ - bis  $C_{20}$ -Aryl-, -Aryloxy-, -Hydroxyaryl-, -Arylcarboxy-, oder -Arylaminoreste, die gegebenenfalls weiter substituiert sind, und  $R^4$  und  $R^5$  darüber hinaus noch weitere Polyethylenimin-Polymerketten bedeuten und  $x$ ,  $y$  und  $z$  unabhängig voneinander jeweils 0 oder eine ganze Zahl bezeichnen;

(c) einem Polyamidoamin mit einer mittleren Molmasse ( $M_w$ ) von 500 bis 100.000.000 steht, welches durch Umsetzung von  $C_4$ - bis  $C_{10}$ -Dicarbonsäuren mit Poly( $C_2$ - bis  $C_4$ -alkylen)polyaminen mit 3 bis 20 basischen Stickstoffatomen im Molekül erhältlich ist und welches mindestens  $m'$  primäre und/oder sekundäre Aminogruppen zur Ausbildung von Amidbindungen mit der Struktureinheit (I) aufweist;

25

(d) einem Polyamin der allgemeinen Formel (IV)



30

mit einer mittleren Molmasse ( $M_w$ ) von 100 bis 100.000.000 steht, in der die Reste  $R^9$  bis  $R^{11}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl-, -Alkoxy-, -Polyoxyethylen-, -Hydroxyalkyl-, -(Alkyl)carboxy-, -Phosphonoalkyl-, -Alkylaminoreste,  $C_2$ - bis  $C_{20}$ -Alkenylreste oder  $C_6$ - bis  $C_{20}$ -Aryl-, -Aryloxy-, -Hydroxyaryl-, -Arylcarboxy-, oder -Arylaminoreste, die gegebenenfalls weiter substituiert sind, bedeuten,  $q$  eine ganze Zahl von 2 bis 6 bezeichnet und  $r$  eine ganze Zahl bedeutet, wobei die genannten Alkylaminoreste auch in der Art von Dendrimeren im Alkylteil fortgesetzt werden können;

35

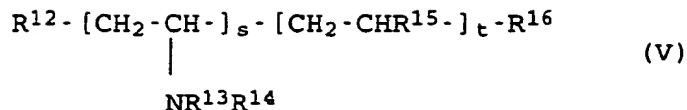
40

(e) einem Polyvinylamin der allgemeinen Formel (V)

45

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

4



5

mit einer mittleren Molmasse ( $M_w$ ) von 300 bis 100.000.000 steht, in der die Reste  $R^{12}$  bis  $R^{16}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl-, -Alkoxy-, -Polyoxyethylen-, -Hydroxyalkyl-, -(Alkyl)carboxy-, -Phosphonoalkyl-, -Alkylaminoreste,  $C_2$ - bis  $C_{20}$ -Alkenylreste oder  $C_6$ - bis  $C_{20}$ -Aryl-, -Aryloxy-, -Hydroxyaryl-, -Arylcarboxy-, oder -Arylaminoreste, die gegebenenfalls weiter substituiert sind, und  $R^{15}$  darüber hinaus noch einen Formamidylrest bedeuten, s eine ganze Zahl bezeichnet und t für 0 oder eine ganze Zahl steht;

als textilfaseraffine UV-Absorber.

2. Verwendung von Verbindungen (A) mit mindestens einer Struktureinheit (I) nach Anspruch 1 in auf textiles Material aufgebrachter Form zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung.
3. Verwendung von Verbindungen (A) mit mindestens einer Struktureinheit (I) nach Anspruch 1 zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblässung der Farbe.
4. Verwendung von Verbindungen (A), die die allgemeine Formel (II) aufweisen, nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Anzahl m der Struktureinheiten (I) in den Verbindungen (II) 1, 2 oder 3 beträgt.
5. Verwendung von Verbindungen (A) mit mindestens einer Struktureinheit (I) nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei der X für eine Gruppierung der Formel  $-CR^1=CR^2-$  steht, wobei wobei  $R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Cyano oder unsubstituiertes Phenyl bedeuten oder wobei  $R^1$  für die Gruppierung  $-NH-CO-$  steht, welche mit ihrem Carbonyl-Kohlenstoffatom an die ortho-Position des angrenzenden Phenylkerns unter Ausbildung eines Benzopyrrolidon-Systems gebunden ist, und  $R^2$  gleichzeitig Cyano bezeichnet, und n die Zahl 1 bezeichnet.
6. Verwendung von Verbindungen (A) mit mindestens einer Struktureinheit (I) nach den Ansprüchen 1 bis 5, bei der Z einen Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkoxy, Amino, Mono-

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

oder Di-C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkylamino und Hydroxy bezeichnet und p die Zahl 1 bedeutet.

7. Verwendung von Verbindungen (A) mit mindestens einer Struktureinheit (I) nach den Ansprüchen 1 bis 6 als textilfaseraffine UV-Absorber für textiles Material, das aus Cellulose besteht oder Cellulose enthält.
8. Verfahren zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 7 auf textiles Material bei der Textilausrüstung aufbringt.
9. Verfahren zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 7 auf textiles Material bei der Textilwäsche und/oder der Textilwäschevor- oder Textilwäschennachbehandlung aufbringt.
10. Verfahren zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblässung der Farbe, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 7 auf textiles Material bei der Textilausrüstung aufbringt.
11. Verfahren zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblässung der Farbe nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 7 auf textiles Material bei der Textilwäsche und/oder der Textilwäschevor- oder Textilwäschennachbehandlung aufbringt.
12. Verfahren zur Erhöhung des UV-Schutzfaktors UPF von textilem Material, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 7 auf textiles Material bei der Textilausrüstung aufbringt.
13. Verfahren zur Erhöhung des UV-Schutzfaktors UPF von textilem Material nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 7 auf textiles Material bei der Textilwäsche und/oder der Textilwäschevor- oder Textilwäschennachbehandlung aufbringt.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

14. Textilwaschmittel-Formulierung, enthaltend 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens einer Verbindung (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 7 neben den sonstigen üblichen Bestandteilen.

5

15. Textilwäschevor- und Textilwäschenachbehandlungs-Formulierung, enthaltend 0,01 bis 25 Gew.-% mindestens einer Verbindung (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 7 neben den sonstigen üblichen Bestandteilen.

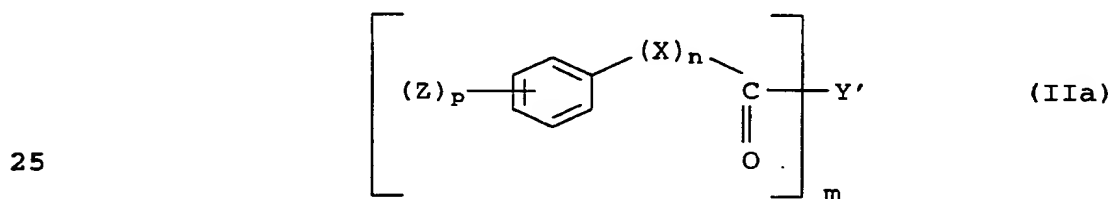
10

16. Textilwäschevor- und Textilwäschenachbehandlungs-Formulierung nach Anspruch 15, enthaltend weiterhin 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer kationischer Tenside aus der Gruppe der quartären Diesterammoniumsalze, der quartären Tetraalkylammoniumsalze, der quartären Diamidoammoniumsalze, der Amidoaminoester und der Imidazoline.

15

17. Verbindungen (A'), die die allgemeine Formel (IIa)

20



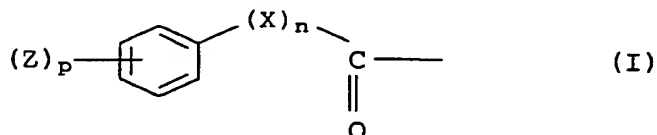
25

aufweisen, in der

- Y' für den Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder gemischt aliphatisch-aromatischen Gruppierung steht, welche mindestens m' primäre und/oder sekundäre Aminogruppen oder m' Hydroxylgruppen oder zusammen mindestens m' primäre und/oder sekundäre Aminogruppen und Hydroxylgruppen aufweist, die zur Ausbildung von Amid- bzw. Esterbindungen mit der Struktureinheit der allgemeinen Formel (I)

35

40



45

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



befähigt sind, wobei die genannte Gruppierung Y' auch an vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären Atomen quaterniert sein kann,.

5

m' eine Zahl von 1 bis 200 bezeichnet, wobei die Anzahl m der Struktureinheiten (I) 10 bis 100 % von m' ausmacht, mit der Maßgabe, daß jedoch mindestens eine Struktureinheit (I) in den Verbindungen (II) vorhanden ist,

10

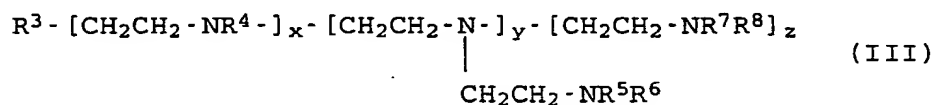
wobei die Gruppierung Y' ausgewählt ist aus

(a) einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Oligoamin ausgewählt aus der Gruppe Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, N-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin, N,N-Dimethylethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, 3-Dimethylamino-1-propanol, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin, 3-(Dimethylamino)propylamin, N,N'-Bis(3-aminopropyl)-1,2-ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetrakis(3-aminopropyl)-1,2-ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetrakis[3-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylamino)propyl]-1,2-ethylendiamin, N,N'-Bis(3-aminopropyl)piperazin und N,N'-Bis[3-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylamino)propyl]-piperazin;

25

(b) einem Polyethylenimin der allgemeinen Formel (III)

30



mit einer mittleren Molmasse ( $M_w$ ) von 200 bis 1.000.000, in der die Reste  $R^3$  bis  $R^8$  unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl-, -Alkoxy-, -Polyoxyethylen-, -Hydroxyalkyl-, -(Alkyl)carboxy-, -Phosphonoalkyl-, -Alkylaminoreste, C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenylreste oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryl-, -Aryloxy-, -Hydroxyaryl-, -Arylcarboxy-, oder -Arylaminoreste, die gegebenenfalls weiter substituiert sind, und  $R^4$  und  $R^5$  darüber hinaus noch weitere Polyethylenimin-Polymerketten bedeuten und x, y und z unabhängig voneinander jeweils 0 oder eine ganze Zahl bezeichnen;

45

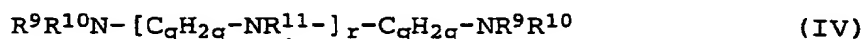
(c) einem Polyamidoamin mit einer mittleren Molmasse ( $M_w$ ) von 500 bis 100.000.000 steht, welches durch Umsetzung von C<sub>4</sub>- bis C<sub>10</sub>-Dicarbonsäuren mit Poly(C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylen)po-

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

lyaminen mit 3 bis 20 basischen Stickstoffatomen im Molekül erhältlich ist und welches mindestens m' primäre und/oder sekundäre Aminogruppen zur Ausbildung von Amidbindungen mit der Struktureinheit (I) aufweist;

5

(d) einem Polyamin der allgemeinen Formel (IV)



10

mit einer mittleren Molmasse ( $M_w$ ) von 100 bis 100.000.000 steht, in der die Reste  $R^9$  bis  $R^{11}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl-, -Alkoxy-, -Polyoxyethylen-, -Hydroxyalkyl-, -(Alkyl)carboxy-, -Phosphonoalkyl-, -Alkylaminoreste,  $C_2$ - bis

15

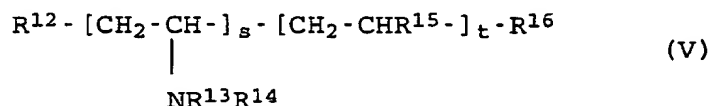
$C_{20}$ -Alkenylreste oder  $C_6$ - bis  $C_{20}$ -Aryl-, -Aryloxy-, -Hydroxyaryl-, -Arylcarboxy-, oder -Arylaminoreste, die gegebenenfalls weiter substituiert sind, bedeuten, q eine ganze Zahl von 2 bis 6 bezeichnet und r eine ganze Zahl bedeutet, wobei die genannten Alkylaminoreste auch in der

20

Art von Dendrimeren im Alkylteil fortgesetzt werden können;

(e) einem Polyvinylamin der allgemeinen Formel (V)

25



30

mit einer mittleren Molmasse ( $M_w$ ) von 300 bis 100.000.000 steht, in der die Reste  $R^{12}$  bis  $R^{16}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl-, -Alkoxy-, -Polyoxyethylen-, -Hydroxyalkyl-, -(Alkyl)carboxy-, -Phosphonoalkyl-, -Alkylaminoreste,  $C_2$ - bis

35

$C_{20}$ -Alkenylreste oder  $C_6$ - bis  $C_{20}$ -Aryl-, -Aryloxy-, -Hydroxyaryl-, -Arylcarboxy-, oder -Arylaminoreste, die gegebenenfalls weiter substituiert sind, und  $R^{15}$  darüber hinaus noch einen Formamidylrest bedeuten, s eine ganze Zahl bezeichnet und t für 0 oder eine ganze Zahl steht;

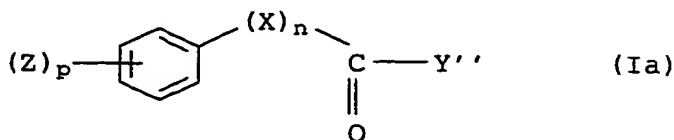
40

und die Variablen X, Z, n und p die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

45

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

18. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen (A'), die die allgemeine Formel (IIa) aufweisen, gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel (Ia)



10

in der Y'' für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, ein Halogenatom eine gegebenenfalls ein oder zwei C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen tragende Aminogruppe oder eine Hydroxylgruppe steht und die übrigen Variablen die oben genannten Bedeutung haben,

15

mit den Y' zugrundeliegenden Verbindungen unter Ausbildung der entsprechenden Carbonsäureamid-Strukturen umgesetzt und gegebenenfalls anschließend in den Verbindungen (IIa) vorhandene tertiäre und/oder noch vorhandene primäre und/oder sekundäre N-Atome teilweise oder vollständig quaterniert.

20

19. Textiles Material, enthaltend mindestens eine Verbindung (A) mit mindestens einer Struktureinheit der allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 7.

25

30

35

40

45

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Translation  
09/926412

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

RECEIVED  
MAR 11 2002  
TECH CENTER 1600/2900

Applicant's or agent's file reference 0050/49942	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/03464	International filing date (day/month/year) 17 April 2000 (17.04.00)	Priority date (day/month/year) 27 April 1999 (27.04.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC D06M 13/402,		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>9</u> sheets, including this cover sheet.	
<input checked="" type="checkbox"/>	This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
These annexes consist of a total of <u>9</u> sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items:	
I <input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report
II <input type="checkbox"/>	Priority
III <input checked="" type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/>	Certain documents cited
VII <input checked="" type="checkbox"/>	Certain defects in the international application
VIII <input checked="" type="checkbox"/>	Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 02 October 2000 (02.10.00)	Date of completion of this report 17 July 2001 (17.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/03464

## 1. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-32, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. 1-19, filed with the letter of 21 May 2001 (21.05.2001),  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/03464

## Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: III

For the reasons indicated in Box VIII (see below),  
it is not possible at present to establish a  
**complete** reasoned statement with respect to novelty  
and inventive step (however, see Box V below).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/03464

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-16, 18, 19	YES
	Claims	17	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-19	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-19	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

- The report makes reference to the following documents:

D1: US-A-5 474 691 (SEVERNS JOHN C) 12 December 1995  
(1995-12-12)

D2: US-A-5 888 481 (HEATH RICHARD B ET AL) 30 March  
1999 (1999-03-30)

D3: GB-A-1 246 236 (FARBENFABRIKEN BAYER  
AKTIENGESELLSCHAFT) 15 September 1971 (1971-09-  
15).

Documents D4-D7 were not cited in the international  
search report. Copies of the documents are appended:

D4: DE-A-196 53 892

D5: DE-B-1 119 510

D6: US-A-3 272 855 (cited in D2)

D7: US-A-4 726 942.

Insofar as the subject matter of Claim 17, is  
comprehensible and so as to carry out the  
substantive examination promptly:

- The present application does not satisfy the

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

criterion of PCT Article 33(2) because the subject matter of Claim 1 is not novel over the prior art as defined in the Regulations (PCT Rule 64.1-64.3).

- 2.1 Countless amides and esters of benzoic acid and cinnamic acid, including those contained in the subject matter of Claim 17, are known to a person skilled in the art from relevant manuals and from Beilstein.

That aside, document D4 discloses (see page 3, lines 10-11; Claims 2, 7 and 14) "diethanolamine p-methoxycinnamic acid esters" as UV absorbers in cosmetic formulations for protecting human skin and hair from harmful UV radiation (see page 2, lines 6-12). When  $p=1$ ,  $Z=\text{methoxy}$ ,  $n=1$ ,  $X=-\text{CH}_2=\text{CH}_2-$ ,  $m=m'=1$  and  $Y'=\text{diethanolamine}$ , formula (II) reduces to diethanolamine p-methoxycinnamic acid.

The corresponding amide, p-methoxy cinnamic acid diethanolamide, is known from D5 (see Example 6).

- 2.2 The subject matter of independent Claim 17 is therefore affected by both D4 and D5 in a manner which is prejudicial to novelty. The requisite unity of invention (PCT Rule 13.1) is therefore no longer established in that there is no technical connection between the subject matter of these claims (PCT Rule 13.2) involving one or more of the same or similar special technical features.

Consequently, the present application fragments into a plurality of separate applications, the subject matter of which arises, *inter alia*, from the individual compounds subordinate to X, Y, Z and Y'.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



2.3 If, in the light of the teaching from D4, a person skilled in the art were, for whatever reason, still to have doubts as to the suitability of the UV absorbers from D4 (or D5), that is, cinnamic acid derivatives, for application on textiles, these doubts would be overcome by the teachings of D1, D2, D3 or D6.

Independently of one another, documents D1-D3, D6 and D7 disclose:

- a) compounds corresponding to the general formulas (I), (II) and (IIa), with the distinction with respect to D4 and D5 that the groups X and Y' are used, which, although they belong to the same class of substance, are not prejudicial to the novelty of the present application,
- b) the production thereof,
- c) the use thereof as UV absorbers with an affinity for textile fibres, for example, for protecting dyed textile material from fading, and thus also for protecting the human skin against harmful UV radiation (D1-D3, D6), and
- d) textile materials containing a compound (A) with a structural unit of the general formula (I).

Proceeding from documents D1-D3 or D6, it is clear that the present application does not solve a technical problem connected to the teaching of any of these documents.

The present application does not therefore meet the requirements of PCT Article 33(3) because the subject matter of Claims 1-16, 18 and 19 does not involve an inventive step (PCT Rule 65.1 and 65.2).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 00/03464

## VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

1. The description has not been brought into line with the newly submitted claims.
2. Documents D1-D6 are not cited in the description and the requirements of PCT Rule 5.1(a)(ii) are therefore not met.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. The application does not meet the requirements of PCT Article 6 because Claims 1-19 are not clear.

- 1.1 As per independent Claims 1-4 (use), 14-16 (method) and 17 (product), "compounds (A)" having "the general formula (II)" (see Claim 1) (and "compounds with the structural unit of the general formula (I)") "are employed as UV absorbers with an affinity for textile fibres" (see Claim 1).

When  $n=p=0$  and  $m=m'=1$ , the formula (II) is reduced to a benzoic acid amide, for example, the benzoic acid diethanolamide, in other words, to a substance for which UV-absorbing properties are not shown. The claims therefore encompass a subject matter which does not solve the problem of interest, namely the ability to be used as UV absorbers with an affinity for fibres.

This analysis is supported by the description (see page 1, lines 6-8): clearly the structural unit of the general formula (I) is intended to be responsible for the UV absorption.

- 1.2 In addition, independent Claims 1, 8, 10, 12, 14, 15, 17, 18 and 19 include so many different compounds that their exact number cannot be determined. However, only a small fraction of these compounds are shown to be effective as a UV absorber with an affinity for textile fibres (see the description). For this reason, the international search report could only be carried out for a small

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## VIII. Certain observations on the international application

portion of the claimed compounds (see also Box V below). As a result, a substantive examination of the entire scope of protection claimed cannot be carried out. As a whole, this gives rise to an objection to the subject matter of the present application under PCT Article 6.

- 1.5 According to Claims 1 and 17, "Y [or Y'] represents the group for an aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or mixed aliphatic-aromatic grouping...having at least m' primary and/or secondary amino groups or together at least m' primary and/or secondary amino groups and hydroxyl groups, **capable of forming amide and ester compounds with the structural unit of the general formula (I)**" (emphasis added by the authorised examiner). As per the formulas (II) and (IIa), however, all of the residues Y and Y' in fact appear able to form such bonds. Consequently, the phrase in bold type above is contradictory, or at least superfluous, and renders the subject matter of Claims 1 and 17 unclear.

Furthermore, "m'" is intended "to characterise a number from 1 to 200", "wherein the number m of structural units (I) is 10 to 100% of m'". According to the current wording, it is unclear whether:

- a) m' is intended to be replaced completely (100%) by m, or whether
- b) m can designate maximally the same number, namely 100%, as m'.

- 1.7 Moreover, the claims display an overall lack of

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 00/03464

## VIII. Certain observations on the international application

clarity because the large number of independent claims, that is, Claims 1, 8, 10, 12, 14, 15, 17, 18 and 19, makes it hard, if not impossible, to identify the subject matter for which protection is sought, and it is therefore unreasonably difficult for a third party to determine the scope of protection.

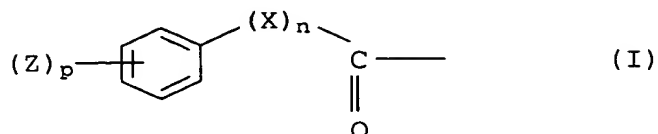
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THE FOLLOWING IS THE ENGLISH TRANSLATION OF THE  
ANNEXES TO THE INTERNATIONAL PRELIMINARY  
EXAMINATION REPORT : AMENDED SHEETS (Pages 29-37).**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

We claim:

1. The use of compounds (A) containing at least one structural unit of the general formula (I)



where

X is a group of the formula  $-CR^1=CR^2-$  or a carbonyl group  $C=O$ , where  $R^1$  and  $R^2$  are independently hydrogen,  $C_1-$  to  $C_8-$ alkyl,  $C_1-$  to  $C_8-$ alkoxy,  $C_1-$  to  $C_8-$ alkoxycarbonyl,  $C_1-$  to  $C_8-$ acyloxy, carboxyl, cyano, nitro, fluorine, chlorine, bromine, sulfonyl,  $C_1-$  to  $C_8-$ alkylsulfonyl or phenyl which may be substituted by up to 3 radicals selected from the group consisting of  $C_1-$  to  $C_8-$ alkyl,  $C_1-$  to  $C_8-$ alkoxy,  $C_1-$  to  $C_8-$ alkoxycarbonyl,  $C_1-$  to  $C_8-$ acyloxy, carboxyl, cyano, nitro, chlorine, bromine, sulfonyl and  $C_1-$  to  $C_8-$ alkylsulfonyl,

Z is a substituent selected from the group consisting of  $C_1-$  to  $C_8-$ alkyl,  $C_1-$  to  $C_8-$ alkoxy,  $C_1-$  to  $C_8-$ alkoxycarbonyl,  $C_1-$  to  $C_8-$ acyloxy, carboxyl, cyano, nitro, fluorine, chlorine, bromine, sulfonyl,  $C_1-$  to  $C_8-$ alkylsulfonyl, amino, mono- or di- $C_1-$  to  $C_8-$ alkylamino, carboxamido (with or without one or two  $C_1-$  to  $C_8-$ alkyl groups on the amide nitrogen), hydroxyl and saturated or unsaturated five- and six-membered heterocyclic radicals, which may be benzofused, and any two adjacent Z substituents may also form a saturated or unsaturated five- or six-membered ring, and in the case of  $p=0$  an ortho-disposed carboxyl group may be combined with the carbonyl group present and a nitrogen atom attached directly to this carbonyl group to form a cyclic imide,

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

n is 0, 1, 2 or 3, and

p is 0, 1, 2, 3, 4 or 5,

5 as UV absorbers possessing affinity for textile fiber.

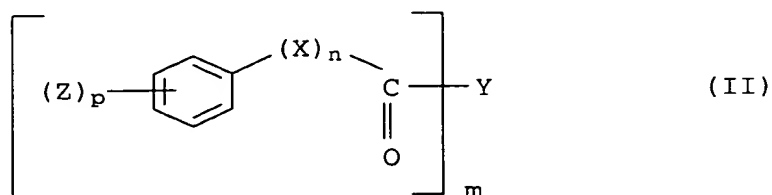
2. A use as claimed in claim 1 of compounds (A) containing at least one structural unit (I) on textile material to protect the human skin against harmful UV radiation.

10

3. A use as claimed in claim 1 of compounds (A) containing at least one structural unit (I) to protect dyed textile material against fading.

15 4. A use as claimed in any of claims 1 to 3 of compounds (A) conforming to the general formula (II)

20



25 where

Y is the radical of an aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or mixed aliphatic-aromatic group which has an average molar mass ( $M_w$ ) of up to 100,000,000, which contains at least m' primary and/or secondary amino groups or m' hydroxyl groups or together at least m' primary and/or secondary amino groups and hydroxyl groups capable of forming amide or ester bonds with the structural unit (I) and which may also be quaternized at tertiary and/or free primary and/or secondary nitrogen atoms present or still present in the compounds (II),

m' is from 1 to 200 subject to the provisos that the number m of the structural units (I) accounts for from 10 to 100% of m' and that, however, at least one structural unit (I) is present in the compounds (II),

40

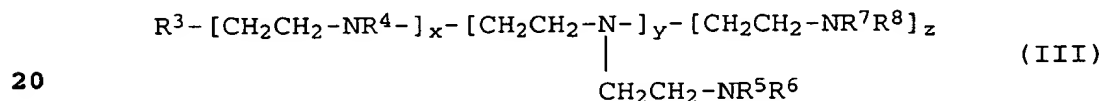
and X, Z, n and p are each as defined in claim 1.

45

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



5. A use as claimed in claim 4 of compounds (A) which conform to the general formula (II) and wherein the number m of the structural units (I) in the compounds (II) is 1, 2 or 3.
- 5 6. A use as claimed in claim 4 or 5 of compounds (A) which conform to the general formula (II) and wherein Y is the radical of an aliphatic or cycloaliphatic oligoamine which contains from 2 to 6 nitrogen atoms and a total of from 2 to 30 carbon atoms, which may additionally bear from 1 to 3 hydroxyl groups and which may also be quaternized at tertiary and/or free primary and/or secondary nitrogen atoms present or still present in the compounds (II).
- 10 7. A use as claimed in claim 4 or 5 of compounds (A) which conform to the general formula (II) and wherein Y is the radical of a polyethyleneimine of the general formula (III)
- 15



which has an average molar mass ( $M_w$ ) of from 200 to 1,000,000 and in which  $R^3$  to  $R^8$  are independently hydrogen, linear or branched  $C_1$ - to  $C_{20}$ -alkyl, -alkoxy, -polyoxyethylene, -hydroxyalkyl, -(alkyl)carboxy, -phosphonoalkyl, -alkylamino radicals,  $C_2$ - to  $C_{20}$ -alkenyl radicals or  $C_6$ - to  $C_{20}$ -aryl, -aryloxy, -hydroxyaryl, -arylcarboxy or -arylamino radicals which may be further substituted, and  $R^4$  and  $R^5$  are each additionally further polyethyleneimine polymer chains, and x, y and z are independently 0 or an integer, and the polyethyleneimine mentioned may also be quaternized at tertiary and/or free primary and/or secondary nitrogen atoms present or still present in the compounds (II).

25

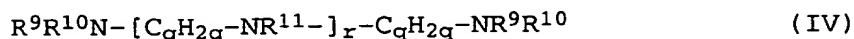
30

- 35 8. A use as claimed in claim 4 or 5 of compounds (A) which conform to the general formula (II) and wherein Y is the radical of a polyamidoamine which has an average molar mass ( $M_w$ ) of from 500 to 100,000,000, which is obtainable by reaction of  $C_4$ - to  $C_{10}$ -dicarboxylic acids with poly( $C_2$ - to  $C_4$ -alkylene)polyamines having from 3 to 20 basic nitrogen atoms in the molecule and which has at least  $m'$  primary and/or secondary amino groups capable of forming amide or ester bonds with the structural unit (I) and wherein the polyamidoamine mentioned may also be quaternized at tertiary
- 40
- 45

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

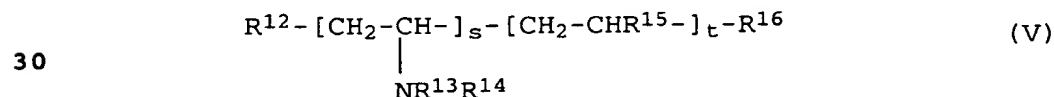
and/or free primary and/or secondary nitrogen atoms present or still present in the compounds (II).

9. A use as claimed in claim 4 or 5 of compounds (A) which conform to the general formula (II) and wherein Y is the radical of a polyamine of the general formula (IV)



- 10 which has an average molar mass ( $M_w$ ) of from 100 to 100,000,000 and wherein  $R^9$  to  $R^{11}$  are independently hydrogen, linear or branched  $C_1$ - to  $C_{20}$ -alkyl, -alkoxy, -polyoxyethylene, -hydroxyalkyl, -(alkyl)carboxy, -phosphonoalkyl, -alkylamino radicals,  $C_2$ - to  $C_{20}$ -alkenyl radicals or  $C_6$ - to  $C_{20}$ -aryl, -aryloxy, -hydroxyaryl, -arylcarmoxy or -arylamino radicals which may be further substituted, q is an integer from 2 to 6 and r is an integer, wherein the alkylamino radicals mentioned may also be continued in the alkyl moiety in the manner of dendrimers and wherein the polyamine mentioned may also be quaternized at tertiary and/or free primary and/or secondary nitrogen atoms present or still present in the compounds (II).

10. A use as claimed in claim 4 or 5 of compounds (A) which conform to the general formula (II) and wherein Y is the radical of a polyvinylamine of the general formula (V)



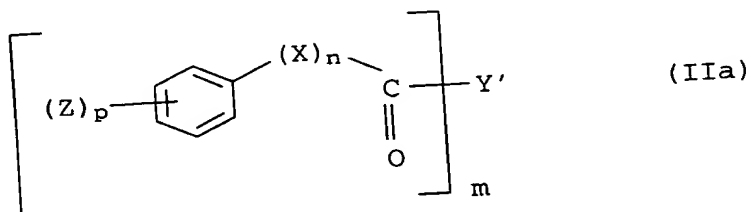
- 35 which has an average molar mass ( $M_w$ ) of from 300 to 100,000,000 and wherein  $R^{12}$  to  $R^{16}$  are independently hydrogen, linear or branched  $C_1$ - to  $C_{20}$ -alkyl, -alkoxy, -polyoxyethylene, -hydroxyalkyl, -(alkyl)carboxy, -phosphonoalkyl, -alkylamino radicals,  $C_2$ - to  $C_{20}$ -alkenyl radicals or  $C_6$ - to  $C_{20}$ -aryl, -aryloxy, -hydroxyaryl, -arylcarmoxy or -arylamino radicals which may be further substituted, and  $R^{15}$  is additionally a formamidyl, pyrrolidonyl or imidazolyl radical, s is an integer and t is 0 or an integer, wherein the polyvinylamine mentioned may also be quaternized at tertiary and/or free primary and/or secondary nitrogen atoms present or still present in the compounds (II).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

11. A use as claimed in any of claims 1 to 10 of compounds (A) which contain at least one structural unit (I) where X is a group of the formula  $-CR^1=CR^2-$  where  $R^1$  and  $R^2$  are independently hydrogen, cyano or unsubstituted phenyl and n is 1.
12. A use as claimed in any of claims 1 to 11 of compounds (A) which contain at least one structural unit (I) where Z is a substituent selected from the group consisting of  $C_1-$  to  $C_8$ -alkoxy, amino, mono- or di- $C_1-$  to  $C_8$ -alkylamino and hydroxyl and p is 1.
13. A use as claimed in any of claims 1 to 12 of compounds (A) which contain at least one structural unit (I) as UV absorbers for cellulosic textile material which possess affinity for textile fiber.
14. A method of protecting human skin against harmful UV radiation, which comprises applying compounds (A) containing structural units of the general formula (I) as set forth in any of claims 1 and 4 to 12 to textile material in the course of textile finishing.
15. A method of protecting human skin against harmful UV radiation, which comprises applying compounds (A) containing structural units of the general formula (I) as set forth in any of claims 1 and 4 to 12 to textile material in the course of laundering and/or laundry pre- or aftertreatment.
16. A method of protecting dyed textile material against fading, which comprises applying compounds (A) containing structural units of the general formula (I) as set forth in any of claims 1 and 4 to 12 to textile material in the course of textile finishing.
17. A method of protecting dyed textile material against fading, which comprises applying compounds (A) containing structural units of the general formula (I) as set forth in any of claims 1 and 4 to 12 to textile material in the course of laundering and/or laundry pre- or aftertreatment.
18. A method of increasing the UV protection factor (UPF) of textile material, which comprises applying compounds (A) containing structural units of the general formula (I) as set forth in any of claims 1 and 4 to 12 to textile material in the course of textile finishing.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

19. A method of increasing the UV protection factor (UPF) of textile material, which comprises applying compounds (A) containing structural units of the general formula (I) as set forth in any of claims 1 and 4 to 12 to textile material in the course of laundering and/or laundry pre- or aftertreatment.
20. Laundry detergent comprising from 0.01 to 20% by weight of at least one compound (A) containing structural units of the general formula (I) as set forth in claims 1 and 4 to 12 as well as other, customary ingredients.
21. A laundry pre- and aftertreatment comprising from 0.01 to 40% by weight of at least one compound (A) containing structural units of the general formula (I) as set forth in claims 1 and 4 to 12 as well as other, customary ingredients.
22. A laundry pre- and aftertreatment as claimed in claim 20, further comprising from 1 to 50% by weight of one or more cationic surfactants selected from the group consisting of quaternary diesterammonium salts, quaternary tetraalkylammonium salts, quaternary diamidoammonium salts, amidoamino esters and imidazolinium salts.
23. Compounds (A') conforming to the general formula (IIa)



where

Y' is the radical of an aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or mixed aliphatic-aromatic group which has an average molar mass ( $M_w$ ) of up to 100,000,000, which contains at least  $m'$  primary and/or secondary amino groups or together at least  $m'$  primary and/or secondary amino groups and hydroxyl groups capable of forming amide or ester bonds with the structural unit (I) and which may also be quaternized at tertiary and/or free primary and/or secondary nitrogen atoms present or still present in the compounds (IIa),

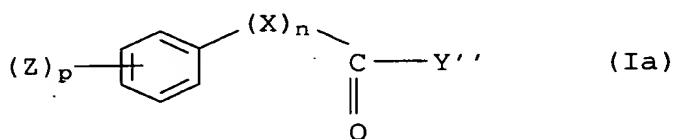
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



m' is from 1 to 200 subject to the provisos that the number m of the structural units (I) accounts for from 10 to 100% of m' and that, however, at least one structural unit (I) is present in the compounds (II),

and X, Z, n and p are each as defined in claim 1.

24. A process for preparing compounds (A') conforming to the general formula (IIa) as set forth in claim 22, which comprises reacting carboxylic acid derivatives of the general formula (Ia)



where Y'' is an alkyl group having from 1 to 4 carbon atoms, a halogen atom, an amino group optionally bearing one or two C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl groups or a hydroxyl group and the other variables are each as defined above,

with the parent compounds of Y' to form the corresponding carboxamide and/or carboxylic ester structures and then optionally quaternizing some or all of the tertiary and/or primary and/or secondary nitrogen atoms present or still present in the compounds (IIa).

25. A textile material comprising at least one compound (A) containing at least one structural unit of the general formula (I) as set forth in any of claims 1 and 4 to 12.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>0050/49942</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/ 03464</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>17/04/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>27/04/1999</b>
Anmelder  <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 04 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

#### 1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

#### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

#### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D06M13/402 D06M13/224 D06M13/41 D06M13/415 D06M13/46  
 D06M13/419 D06M13/372 D06M13/123 D06M15/356 D06M15/59  
 D06M15/61 C07C235/34 C07C255/41 C11D3/42 C11D3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D06M C07C C11D C08F C08G D06L D06P

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 474 691 A (SEVERNS JOHN C) 12. Dezember 1995 (1995-12-12)  das ganze Dokument	1,4-6, 11,13, 16,17, 20-23,25
X	US 5 888 481 A (HEATH RICHARD B ET AL) 30. März 1999 (1999-03-30)  Spalte 1, Zeile 25 - Zeile 39 Spalte 8, Zeile 49 - Spalte 9, Zeile 26 Spalte 10, Zeile 9 - Zeile 21; Ansprüche; Beispiele 10,11  --- -/-	1,3-6, 11,12, 23-25



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/09/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Blas, V

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F8/00 C08G73/02 D06L3/12 D06P5/06 D06P5/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 523 955 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 20. Januar 1993 (1993-01-20)  Seite 7, Zeile 15 Seite 7, Zeile 41 - Zeile 45 ---	1,3-5, 7-9, 11-13, 16,17, 20-23,25
X	GB 1 246 236 A (FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 15. September 1971 (1971-09-15) Seite 2, linke Spalte, Zeile 50 -rechte Spalte, Zeile 107; Ansprüche --- -/-	1,3-5, 11-13, 16,23-25

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Blas, V

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 601 811 A (GALLAGHER KEVIN F ET AL) 11. Februar 1997 (1997-02-11)	1,2,4-6, 11, 13-15, 18-22,25
X	das ganze Dokument	23,24
Y	EP 0 682 145 A (CIBA GEIGY AG) 15. November 1995 (1995-11-15)	1,2,4-6, 11, 13-15, 18-22,25
	das ganze Dokument	
X	US 5 830 441 A (CHAUDHURI RATAN K ET AL) 3. November 1998 (1998-11-03)	23
	das ganze Dokument	
X	US 4 701 497 A (SERIZAWA HAJIME ET AL) 20. Oktober 1987 (1987-10-20)	23
A	das ganze Dokument	1,10
X	US 4 366 207 A (ANTHONY BLAIR T) 28. Dezember 1982 (1982-12-28)	23
	das ganze Dokument	
X	DE 197 55 650 A (BASF AG) 22. April 1999 (1999-04-22)	23
	das ganze Dokument	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## Textilfaseraffine UV-Absorber

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen mit einer bestimmten für die UV-Absorption verantwortlichen Struktureinheit als faseraffine UV-Absorber, weiterhin ein Verfahren zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender

10 UV-Strahlung und ein Verfahren zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblässung der Farbe, weiterhin ein Verfahren zur Erhöhung des UV-Schutzfaktors UPF von textilem Material, weiterhin eine Textilwaschmittel- sowie eine Textilwäschevor- und Textilwäschenachbehandlungs-Formulierung, welche diese faseraffinen  
15 UV-Absorber enthalten, weiterhin - da ein Teil dieser faseraffinen UV-Absorber neue Substanzen darstellt - diese neuen Substanzen selbst sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und weiterhin textiles Material, welches diese faseraffinen UV-Absorber enthält.

20

Die schädigenden Auswirkungen der UV-Strahlung des Sonnenlichtes auf die menschliche Haut beschränken sich nicht nur auf eine vorzeitige Hautalterung und die Bildung von Hauterythemen (Hautrötungen, Sonnenbrand). Wird die Haut zu lange und zu intensiv der  
25 UV-Strahlung ausgesetzt, so erhöht sich zusätzlich die Gefahr, an Hautkrebs zu erkranken. Vornehmlich verantwortlich für die Hautrötung und das erhöhte Hautkrebsrisiko ist der UV-B-Anteil der UV-Strahlung, d.h. der Bereich von 280 bis 320 nm. Das Maximum der Erythemen-Wirkung liegt bei 308 nm.

30

Textilien absorbieren UV-Strahlung und schützen somit als physikalische Barriere die Haut vor den schädigenden Einflüssen des Sonnenlichtes ("textiler Hautschutz"). Allerdings ist die hautschützende Wirkung der Textilien von vielen Faktoren wie Faser-  
35 art, Gewebekonstruktion, Stoffgewicht, Farbe, Feuchtigkeitsgehalt oder Art der Ausrüstung bzw. Veredlung abhängig. So bietet gerade Sommerkleidung in Form von leichten und hellen Baumwolltextilien nur einen schwachen und damit unzulänglichen Schutz vor UV-Strahlung.

40

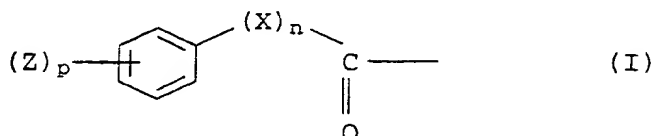
Bislang wurden hauptsächlich übliche optische Aufheller zur Veredlung und zum Schutz der Textilien selbst und auch zum textilen Hautschutz eingesetzt, insbesondere solche auf Stilben- und Triazin-Basis wie beispielsweise in der EP-A 682 145,

45 GB-A 2 313 375 oder der EP-A 728 749 beschrieben. Die Mittel sind

aber in ihrer Wirkung noch verbesserungsbedürftig und weisen eine Reihe von Nachteilen auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, in ihrer Wirkung verbesserte faseraffine UV-Absorber bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen.

Demgemäß wurde die Verwendung von Verbindungen (A) mit mindestens einer Struktureinheit, in vielen Fällen vorzugsweise mit mindestens zwei Struktureinheiten, der allgemeinen Formel (I)



in der

20

X für Gruppierungen der Formel  $-\text{CR}^1=\text{CR}^2-$  oder eine Carbonylgruppe  $\text{C}=\text{O}$  steht, wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkoxy,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkoxycarbonyl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Acyloxy, Carboxyl, Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Sulfonyl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylsulfonyl oder Phenyl, welches durch bis zu 3 Reste aus der Gruppe  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkoxy,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkoxycarbonyl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Acyloxy, Carboxyl, Cyano, Nitro, Chlor, Brom, Sulfonyl und  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylsulfonyl substituiert sein kann, bedeuten, wobei  $\text{R}^1$  auch für die Gruppierung  $-\text{NQ}-\text{CO}-$  stehen kann, welche mit ihrem Carbonyl-Kohlenstoffatom an die ortho-Position des angrenzenden Phenylkerns unter Ausbildung eines Benzopyrrolidon-Systems gebunden ist und in der Q Wasserstoff oder einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylrest bezeichnet,

35

Z Substituenten aus der Gruppe  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkoxy,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkoxycarbonyl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Acyloxy, Carboxyl, Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Sulfonyl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylsulfonyl, Amino, Mono- oder Di- $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -alkylamino, Carboxamido, welches am Amidstickstoff ein oder zwei  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylgruppen tragen kann, Hydroxy und gesättigte oder ungesättigte fünf- und sechsgliedrige heterocyclische Reste, welche benzanelliert sein können, bezeichnet, wobei jeweils zwei benachbarte Substituenten Z auch einen gesättigten oder ungesättigten fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden können, und wobei im Falle  $p=0$  eine ortho-ständige Carboxylgruppe zusammen mit der vorhandenen Carbonylgruppe unter Einbeziehung

45

eines direkt an diese Carbonylgruppe gebundenen N-Atoms ein cyclisches Imid bilden kann,

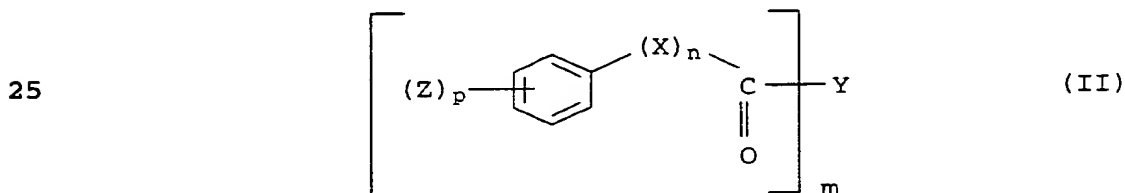
n die Zahl 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise die Zahl 0 oder 1, bedeutet und

p die Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise die Zahl 0, 1, 2 oder 3 bezeichnet,

10 als textilfaseraffine UV-Absorber gefunden.

Die Verbindungen (A) mit mindestens einer Struktureinheit (I) eignen sich vorzugsweise - im Sinne der Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung - in auf textiles Material aufgebracht Form zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung. Daneben schützen sie aber auch das textile Material selbst vor der UV-Strahlung, insbesondere schützen sie gefärbtes textiles Material vor Verblassung der Farbe.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform werden Verbindungen (A), die die allgemeine Formel (II)



30 aufweisen, in der

Y für den Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder gemischt aliphatisch-aromatischen Gruppierung mit einer mittleren Molmasse ( $M_w$ ) bis zu 100.000.000 steht, welche mindestens  $m'$  primäre und/oder sekundäre Aminogruppen oder  $m'$  Hydroxylgruppen oder zusammen mindestens  $m'$  primäre und/oder sekundäre Aminogruppen und Hydroxylgruppen aufweist, die zur Ausbildung von Amid- bzw. Esterbindungen mit der Struktureinheit (I) befähigt sind, wobei die genannte Gruppierung auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann,

45

m' eine Zahl von 1 bis 200 bezeichnet, wobei die Anzahl m der Struktureinheiten (I) 10 bis 100 % von m' ausmacht, mit der Maßgabe, daß jedoch mindestens eine Struktureinheit (I) in den Verbindungen (II) vorhanden ist,

5

und die Variablen X, Z, n und p die oben genannte Bedeutung haben,

verwendet.

10

Die Anzahl m der Struktureinheiten (I) in den Verbindungen (II) beträgt insbesondere - je nach Größe und Struktur der Gruppierung Y - 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 10, vor allem 1 bis 5, oder 2 bis 50, vorzugsweise 2 bis 10, vor allem 2 bis 5. In den meisten

15 Fällen bezeichnet m die Zahl 1, 2 oder 3. Die Anzahl m' der zur Verknüpfung mit den Struktureinheiten (I) befähigten Amino- bzw. Hydroxylgruppen in der Y zugrundeliegenden Gruppierung kann ein Vielfaches von m betragen; insbesondere bezeichnet m' eine Zahl von 1 bis 100, vor allem von 1 bis 50, oder eine Zahl von 2 bis 200, vorzugsweise von 2 bis 100, vor allem von 2 bis 50. Vorzugsweise macht m 20 bis 100 %, insbesondere 30 bis 100 % von m' aus.

Die Y zugrundeliegenden Verbindungen sind insbesondere monomere und polymere Aminoalkohole, Oligo- und Polyamine, Polyalkylen-

25 polyamine, Polyamidoamine, Polyvinylamine und mit (Poly)ethylenimin gepfropfte Polyalkylenpolyamine, wobei die genannten Amine und Aminoalkohole auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann. In der quaternierten Form tragen solche N-Atome in der Regel als vierten organischen Rest eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, meist eine Methyl- oder Ethylgruppe, oder eine Benzylgruppe, welche nach üblichen Methoden eingeführt worden ist.

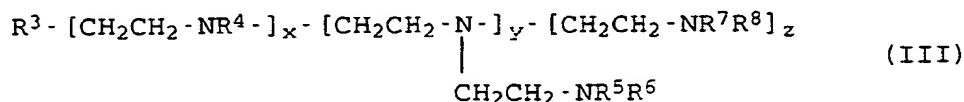
35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform steht Y für den Rest eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Oligoamins mit 2 bis 6 N-Atomen und insgesamt 2 bis 30 C-Atomen, welches noch 1 bis 3 Hydroxylgruppen tragen kann, wobei das genannte Oligoamine auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder

40 noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann. Typische Beispiele für solche Oligoamine sind 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentaamin, Pentaethylenhexamin, N-(2-Aminoethyl)-1,3-

45 propandiamin, N,N-Dimethylethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, 3-Dimethylamino-1-propanol, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin, 3-(Dimethylamino)propylamin, N,N'-Bis(3-aminopropyl)-1,2-ethylen-

diamin, N,N,N',N'-Tetrakis(3-aminopropyl)-1,2-ethylen-  
 diamin, N,N,N',N'-Tetrakis[3-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylamino)propyl]-1,2-ethylen-  
 diamin, N,N'-Bis(3-aminopropyl)piperazin und N,N'-Bis[3-(C<sub>1</sub>- bis  
 C<sub>4</sub>-alkylamino)propyl]-piperazin. Als C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste in den  
 5 vorstehend aufgeführten Oligoaminen kommen jeweils Methyl, Ethyl,  
 n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-  
 Butyl in Betracht.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform steht Y  
 10 für den Rest eines Polyethylenimins der allgemeinen Formel (III)



15

mit einer mittleren Molmasse ( $M_w$ ) von 200 bis 1.000.000 steht, in  
 der die Reste R<sup>3</sup> bis R<sup>8</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff,  
 lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl-, -Alkoxy-, -Polyoxy-  
 20 ethylen-, -Hydroxyalkyl-, -(Alkyl)carboxy-, -Phosphonoalkyl-,  
 -Alkylaminoreste, C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenylreste oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryl-,  
 -Aryloxy-, -Hydroxyaryl-, -Arylcarboxy-, oder -Arylaminoreste,  
 die gegebenenfalls weiter substituiert sind, und R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> darüber  
 hinaus noch weitere Polyethylenimin-Polymerketten bedeuten und x,  
 25 y und z unabhängig voneinander jeweils 0 oder eine ganze Zahl be-  
 zeichnen, wobei das genannte Polyethylenimin auch an in den  
 Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen  
 freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein  
 kann.

30

Die Summe aus x, y und z ist so zu wählen, daß die mittlere Mol-  
 masse im angegebenen Bereich liegt. Bevorzugte Bereiche für die  
 mittlere Molmasse ( $M_w$ ) der Polyethylenimine (III) sind 250 bis  
 100.000, insbesondere 300 bis 25.000.

35

Bevorzugte Reste R<sup>3</sup> bis R<sup>8</sup> sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl,  
 Carboxymethyl, Carboxyethyl, Phosphonomethyl, 2-Hydroxyethyl,  
 2-(2'-Hydroxyethoxy)ethyl und 2-[2'-(2''-Hydroxyethoxy)-  
 ethoxy]ethyl.

40

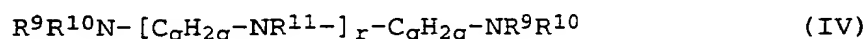
In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform steht Y  
 für den Rest eines Polyamidoamins mit einer mittleren Molmasse  
 ( $M_w$ ) von 500 bis 100.000.000, welches durch Umsetzung von C<sub>4</sub>- bis  
 C<sub>10</sub>-Dicarbonsäuren mit Poly(C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylen)polyaminen mit 3  
 45 bis 20 basischen Stickstoffatomen im Molekül erhältlich ist und  
 welches mindestens m' primäre und/oder sekundäre Aminogruppen  
 aufweist, die zur Ausbildung von Amid- bzw. Esterbindungen mit

der Struktureinheit (I) befähigt sind, wobei das genannte Polyamidoamin auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann.

5

Bevorzugte Bereiche für die mittlere Molmasse ( $M_w$ ) der Polyamidoamine sind 800 bis 1.000.000, insbesondere 1200 bis 200.000.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform steht Y  
10 für den Rest eines Polyamins der allgemeinen Formel (IV)



mit einer mittleren Molmasse ( $M_w$ ) von 100 bis 100.000.000 steht,  
15 in der die Reste  $R^9$  bis  $R^{11}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl-, -Alkoxy-, -Polyoxyethylen-, -Hydroxyalkyl-, -(Alkyl)carboxy-, -Phosphonoalkyl-, -Alkylaminoreste,  $C_2$ - bis  $C_{20}$ -Alkenylreste oder  $C_6$ - bis  $C_{20}$ -Aryl-, -Aryloxy-, -Hydroxyaryl-, -Arylcarboxy-, oder -Arylaminoreste,  
20 die gegebenenfalls weiter substituiert sind, bedeuten, q eine ganze Zahl von 2 bis 6 bezeichnet und r eine ganze Zahl bedeutet, wobei die genannten Alkylaminoreste auch in der Art von Dendrimeren im Alkylteil fortgesetzt werden können und wobei das genannte Polyamin auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen ter-  
25 tiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann.

Die Zahl r ist so zu wählen, daß die mittlere Molmasse im angegebenen Bereich liegt. Bevorzugte Bereiche für die mittlere Mol-  
30 masse ( $M_w$ ) der Polyamine (IV) sind 100 bis 1.000.000, insbesondere 100 bis 100.000. Vorzugsweise bezeichnet q die Zahl 2.

Bevorzugte Bedeutungen für die Reste  $R^9$  bis  $R^{11}$  sind ebenfalls diejenigen, welche oben für  $R^3$  bis  $R^8$  angegeben sind.

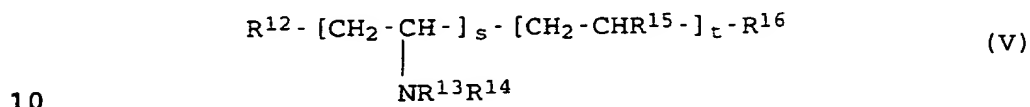
35

Dendrimere oder dendrimerartige Amine oder deren Vorstufen sind N,N,N',N'-Tetraaminopropylethyldiamin, auch als N6-Amin bezeichnet, sowie die daraus durch Aminopropylierung herstellbaren, nach der Anzahl ihrer N-Atome bezeichneten dendrimeren Amine wie  
40 N14-, N30-, N62- und N128-Amin. Diese Amine weisen ein Ethylen-diamin-Grundgerüst auf, dessen Wasserstoffatome am Stickstoff durch Amino(n-propyl)reste substituiert sind. Die dabei endständigen Aminogruppen können wiederum durch entsprechende Amino-  
propylgruppen substituiert sein (N14-Amin), usw.. Herstellungs-  
45 verfahren für diese Amine sind beschrieben in WO 96/15097, ausgehend von Ethyldiamin. Ebenfalls bevorzugte Beispiele dieser Amine sind entsprechende N-Amine, wie sie in WO 93/14147 be-



schrieben sind, die ausgehend von Butylendiamin statt wie vorstehend Ethylendiamin hergestellt sind.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform steht Y für den Rest eines Polyvinylamins der allgemeinen Formel (V)



mit einer mittleren Molmasse ( $M_w$ ) von 300 bis 100.000.000 steht, in der die Reste  $R^{12}$  bis  $R^{16}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl-, -Alkoxy-, -Polyoxy-ethylen-, -Hydroxyalkyl-, -(Alkyl)carboxy-, -Phosphonoalkyl-, -Alkylaminoreste,  $C_2$ - bis  $C_{20}$ -Alkenylreste oder  $C_6$ - bis  $C_{20}$ -Aryl-, -Aryloxy-, -Hydroxyaryl-, -Arylcarboxy-, oder -Arylaminoreste, die gegebenenfalls weiter substituiert sind, und  $R^{15}$  darüber hinaus noch einen Formamidyl-, Pyrrolidonyl- oder Imidazolyrest be-  
deuten, s eine ganze Zahl bezeichnet und t für 0 oder eine ganze Zahl steht, wobei das genannte Polyvinylamin auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann.

Die Summe aus s und t ist so zu wählen, daß die mittlere Molmasse im angegebenen Bereich liegt. Bevorzugte Bereiche für die mittlere Molmasse ( $M_w$ ) der Polyvinylamine (V) sind 500 bis 500.000, insbesondere 800 bis 50.000.

Bevorzugte Bedeutungen für die Reste  $R^{12}$  bis  $R^{16}$  sind ebenfalls diejenigen, welche oben für  $R^3$  bis  $R^8$  angegeben sind.

Weiterhin werden vorzugsweise Verbindungen (A) verwendet, die eine oder mehrere Struktureinheiten (I) aufweisen, bei denen X für eine Gruppierung der Formel  $-CR^1=CR^2-$  steht, wobei  $R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Cyano oder unsubstituiertes Phenyl bedeuten oder wobei  $R^1$  für die Gruppierung  $-NH-CO-$  steht, welche mit ihrem Carbonyl-Kohlenstoffatom an die ortho-Position des angrenzenden Phenylkerns unter Ausbildung eines Benzopyrrolidon-Systems gebunden ist, und  $R^2$  gleichzeitig Cyano bezeichnet und n die Zahl 1 bezeichnet.

Weiterhin werden vorzugsweise Verbindungen (A) verwendet, die eine oder mehrere Struktureinheiten (I) aufweisen, bei denen Z einen Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkoxy, Amino, Mono-

oder Di-C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkylamino und Hydroxy bezeichnet und p die Zahl 1 bedeutet.

Im Zusammenhang mit den oben genannten Variablen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, Q und Z  
5 bedeuten C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, -Alkoxy und -Acyloxy insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl und 2-Ethylhexyl bzw. die entsprechenden Alkoxy- oder Acyloxy-Reste.

10

Als gesättigte oder ungesättigte fünf- und sechsgliedrige heterocyclische Reste für die Variable Z, welche benzanelliert sein können, kommen beispielsweise der Imidazolyl- oder Benzimidazolylrest in Betracht.

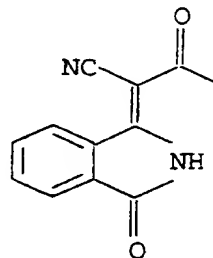
15

Als ungesättigter sechsgliedriger Ring, den zwei benachbarte Substituenten Z bilden können, kommt insbesondere ein Benzanellant in Betracht.

20 Einzelne besonders bevorzugte Struktureinheiten (I) für die Verbindungen (A) sind:

- p-Aminobenzoyl
- p-(Mono-C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkylamino)benzoyl
- 25 • p-(Di-C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkylamino)benzoyl
- p-Hydroxycinnamoyl (abgeleitet von p-Hydroxyzimtsäure)
- p-C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxycinnamoyl (abgeleitet von p-C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxyzimtsäure)
- o-Hydroxybenzoyl
- 30 • Phthalimidoyl-
- o-Carboxamidobenzoyl
- o-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxycarbonyl)benzoyl
- o-Aminobenzoyl
- o-(Mono-C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkylamino)benzoyl
- 35 • o-(Di-C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkylamino)benzoyl
- 2-Cyano-3,3-diphenylacryloyl
- m-Benzimidazolyl-p-hydroxybenzoyl
- die Struktureinheit der Formel

40



45

Einzelne besonders bevorzugte Verbindungen (A) selbst sind:

- $\alpha, \omega$ -Bis[(p-dimethylamino)benzoylamid] aus N,N'-Bis(3-amino-propyl)-1,2-ethylendiamin
- 5 •  $\alpha, \omega$ -Bis[(p-dimethylamino)benzoylamid] aus Triethylentetramin
- $\alpha, \omega$ -Bis[(p-dimethylamino)benzoylamid] aus Pentaethylenhexamin
- $\alpha, \omega$ -Bis[p-methoxycinnamoylamid] aus N,N'-Bis(3-amino-propyl)-1,2-ethylendiamin, an den beiden mittenständigen sekundären Aminogruppen mit jeweils zwei Methylgruppen
- 10 quaterniert
- $\alpha$ -(p-Methoxycinnamoylamid) aus N,N'-Bis(3-amino-propyl)-1,2-ethylendiamin
- $\alpha, \omega$ -Bis[p-methoxycinnamoylamid] aus Pentaethylenhexamin
- $\alpha$ -(p-Dimethylamino)benzoylamid aus N,N'-Bis(3-amino-propyl)-1,2-ethylendiamin
- 15 • Umsetzungsprodukt eines Polyethylenimins der Formel (III) mit  $M_w=700$  mit p-Methoxyzimtsäuremethylester im Molverhältnis von 1:3
- Umsetzungsprodukt eines Polyethylenimins der Formel (III) mit
- 20  $M_w=700$  mit 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureethylester im Mol-verhältnis von 1:3.

Zuweilen kann es von Vorteil sein, wenn die erfindungsgemäß ver-wendeten faseraffinen UV-Absorber (A) mit mindestens einer Struk-tureinheit (I) oder die erfindungsgemäß verwendeten faseraffinen

25 Verbindungen (A) der allgemeinen Formel (II) in Kombination mit anderen UV-Absorbern, Antioxidantien und/oder Radikalfängern ein-gesetzt werden.

30 Zu den UV-Absorbern, die in Kombination mit den Verbindungen (A) zur Anwendung gelangen oder zusammen mit diesen Bestandteile von Anwendungsformulierung sein können, zählen im Prinzip alle übli-chen UV-A-Absorber, UV-B-Absorber und Breitbandabsorber, die strukturell von den jeweiligen Verbindungen (A) verschieden sind.

35 Beispiele für solche UV-Absorber sind insbesondere:

- Ester der p-Aminobenzoesäure wie 4-Dimethylaminobenzoesäure-methylester, 4-Dimethylaminobenzoesäureethylester, 4-Dimethy-laminobenzoesäure-2'-ethylhexylester oder 4-Bis(poly-
- 40 ethoxy)aminobenzoesäure-polyethoxyethylester
- Alkylester der p-Alkoxyzimtsäuren wie p-Methoxyzimtsäure-methylester, p-Methoxyzimtsäureethylester, p-Methoxyzimtsäu-repropylester, p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester oder
- 45 p-Methoxyzimtsäure-n-octylester

- Alkylester der 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure wie 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäuremethylester, 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureethylester, 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-n-octylester, 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester  
5 oder 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäurepolyethoxymethylester
- Ester der Salicylsäure wie Salicylsäure-2-ethylhexylester oder Salicylsäurephenylester
- 10 • 2-Hydroxybenzophenone wie 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure, 2-Hydroxy-4-n-octoxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon-5,5'-bissulfonsäure (Natrium-Salz), 2-Hydroxy-4-allyloxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-(2'-ethylhexyloxy)benzophenon, 2-Hydroxy-3-carboxybenzophenon oder 2-(4'-Diethylamino-2'-hydroxybenzoyl)benzoesäurehexylester  
15
- 20 • weiterhin Dibenzoylmethane, Phenylbenzotriazole und Phenylbenzimidazole sowie 3-(4-Methylbenzyliden)-campher und 2,4,6-Triänilino-p-(carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin

Zu den Antioxidantien und Radikalfängern, die in Kombination mit  
25 den Verbindungen (A) zur Anwendung gelangen oder zusammen mit diesen Bestandteile von Anwendungsformulierung sein können, zählen alle üblichen derartigen Verbindungen, insbesondere jedoch:

- substituierte Phenole, Hydrochinone und Brenzcatechine wie  
30 2,6-Di-tert.-butylphenol, 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol, 2,4-Dimethyl-6-tert.-butylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methoxyphenol, 3-tert.-Butyl-4-methoxyphenol, 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-tert.-butylphenol), Propyl-, Octyl- und Dodecylgallat oder tert.-Butylhydrochinon  
35
- Ascorbin-, Milch-, Citronen- und Weinsäure und deren Salze
- Tocopherol (Acetyl- $\alpha$ -tocopherol)  
40
- Diazobicyclo[2,2,2]octan
- übliche aromatische Amine
- 45 • übliche organische Sulfide

- übliche sterisch gehinderte Amine wie Uvinul®4049H, Uvinul 4050H und Uvinul 5050H (vertrieben von BASF Aktiengesellschaft)

5 Textiles Material, worauf die Verbindungen (A) der vorliegenden Erfindung aufziehen und dort ihre Schutzwirkung entfalten können, umfaßt insbesondere Bekleidungsartikel, d.h. Textilien, die auf der menschlichen Haut getragen werden, aber auch Haus- und Gartenartikel aus oder mit gefärbten Textilien wie Markisen und  
10 Sonnenschirme, die intensiver Sonnenbestrahlung ausgesetzt sind. Vorzugsweise besteht dieses zu schützende textile Material aus Cellulose (Baumwolle) oder enthält Cellulose, beispielsweise sind hier Bekleidungstextilien aus Baumwolle oder Baumwoll-Polyester-Mischungen von Interesse.

15

Gegenstand der vorliegenden Erfindungen ist auch ein Verfahren zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) auf textiles Mate-  
20 rial bei der Textilausrüstung, also bei der Herstellung der Textilien, aufbringt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin auch ein Verfahren zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-  
25 Strahlung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) auf textiles Material bei der Textilwäsche und/oder der Textilwäschevor- oder Textilwäschenachbehandlung aufbringt.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin auch ein Verfahren zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblassung der Farbe, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) auf textiles Material bei der Textilausrüstung, also bei der Her-  
35 stellung der Textilien, aufbringt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin auch ein Verfahren zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblassung der Farbe, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man  
40 Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) auf textiles Material bei der Textilwäsche und/oder der Textilwäschevor- oder Textilwäschenachbehandlung aufbringt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin auch ein  
45 Verfahren zur Erhöhung des UV-Schutzfaktors UPF von textilem Material, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I)

auf textiles Material bei der Textilausrüstung, also bei der Herstellung der Textilien, aufbringt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin auch ein Verfahren zur Erhöhung des UV-Schutzfaktors UPF von textilem Material, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) auf textiles Material bei der Textilwäsche und/oder der Textilwäschevor- oder Textilwäschenachbehandlung aufbringt.

10

Der UV-Schutzfaktor UPF ("Ultraviolet Radiation Protection Factor") von Textilien wird gemäß der australischen/neuseeländischen Norm AS/NZS 4399:1996 mittels einer in vitro-Methode gestimmt. Gemessen wird die UV-Durchlässigkeit des textilen Objektes. Aus der spektralen Transmission läßt sich anhand der nachfolgenden Gleichung der Schutzfaktor direkt ermitteln:

$$\text{UPF} = \frac{\int_{\lambda = 280 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} S_{\lambda} \times E_{\lambda} \times d\lambda}{\int_{\lambda = 280 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} S_{\lambda} \times E_{\lambda} \times T_{\lambda} \times d\lambda}$$

wobei

30

$S_{\lambda}$  = Spektraleinstrahlung der Sonne im UV-Bereich bei der Wellenlänge  $\lambda$

$E_{\lambda}$  = spektrale Erythemwirksamkeit der UV-Strahlung bei der Wellenlänge  $\lambda$

$T_{\lambda}$  = spektrale Durchlässigkeit des textilen Objektes bei der Wellenlänge  $\lambda$

Die erfindungsgemäßen faseraffinen UV-Absorber (A) mit mindestens einer Struktureinheit (I) können bei der Ausrüstung des textilen Materials, also bei der Herstellung der Textilien, oder bei der Pflege des fertigen textilen Gegenstandes, also bei der Textilwäsche und/oder der Textilwäschevor- oder Textilwäschenachbehandlung, aufgebracht werden.

Unter Textilausrüstung ("Textilveredlung") versteht man die Arbeitsprozesse bei der Herstellung von Textilien, bei denen der Gebrauchswert der Textilien gesteigert wird und durch eine vorteilhafte Gestaltung ihrer äußeren Eigenschaften die Textilien  
5 verschönert werden. Typische Prozesse zur Gebrauchswertsteigerung sind die Pflegeleichtausrüstung, das Knitterfestmachen und die Krumpfechtausrüstung. Typische Prozesse zur Gestaltung der äußeren Eigenschaften sind das Färben, das Bleichen, das Bedrucken und das Mercerisieren. Bei der Ausrüstung insbesondere  
10 von Stückware werden in der Regel Appreturen eingesetzt, welche die veredelnden Mittel enthalten und denen vorzugsweise auch die Verbindungen (A) im Sinne der vorliegenden Erfindung zugesetzt werden.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Textilwaschmittel-Formulierung, welche 0,01 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 5 Gew.-%, mindestens einer Verbindung (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) neben den sonstigen üblichen Bestandteilen enthält.

20

Die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung enthält in der Regel als sonstige übliche Bestandteile

(B) 1 bis 60 Gew.-% anorganische Builder auf Basis von kristallinen oder amorphen Alumosilicaten, kristallinen oder amorphen  
25 Silicaten, Carbonaten oder Phosphaten,

(C) 0,5 bis 40 Gew.-% anionische Tenside und

30 (D) 0,5 bis 40 Gew.-% nichtionische Tenside.

Geeignete anorganische Builder (B) sind vor allem kristalline oder amorphe Alumosilicate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie insbesondere Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind  
35 geeignet, insbesondere Zeolithe A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht ist. Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in EP-A 038591, EP-A 021491, EP-A 087035, US-A 4604224,  
40 GB-A 2013259, EP-A 522726, EP-A 384070 und WO-A 94/24251.

Geeignete kristalline Silicate (B) sind beispielsweise Disilicate oder Schichtsilicate, z.B.  $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  oder  $\beta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (SKS 6 bzw. SKS 7, Hersteller: Hoechst). Die Silicate können in Form ihrer  
45 Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, vorzugsweise als Na-, Li- und Mg-Silicate.

Amorphe Silicate wie beispielsweise Natriummetasilicat, welches eine polymere Struktur aufweist, oder amorphes Disilicat (Britesil® H 20 Hersteller: Akzo) sind ebenfalls verwendbar.

- 5 Geeignete anorganische Buildersubstanzen (B) auf Carbonat-Basis sind Carbonate und Hydrogencarbonate. Diese können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Carbonate bzw. -Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder
- 10 Natriumhydrogencarbonat, eingesetzt.

Übliche Phosphate als anorganische Builder (B) sind Polyphosphate wie z.B. Pentanatriumtriphosphat.

- 15 Die genannten Komponenten (B) können einzeln oder in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

Die Komponente (B) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 45 Gew.-%, vor.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung keine Builder auf Phosphat-Basis oder solche nur bis maximal 5 Gew.-%, insbesondere nur bis

25 maximal 2 Gew.-%.

- Geeignete anionische Tenside (C) sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, z.B. C<sub>9</sub>- bis C<sub>11</sub>-Alkoholsulfate, C<sub>12</sub>- bis
- 30 C<sub>14</sub>-Alkoholsulfate, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholsulfate, Laurylsulfat, Cetyl-sulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearyl-sulfat und Talg-fettalkoholsulfat.

- Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte ethoxy-
- 35 lierte C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole (Alkylethersulfate) bzw. deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst einen C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-, vorzugsweise einen C<sub>10</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkohol z.B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfa-
- 40 tiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Alkohol 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 20 Mol Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche
- 45 alkoxylierte C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C<sub>8</sub>- bis



C<sub>22</sub>-Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthalten. Je nach Art des Alkoxylierungskatalysators kann man Alkylethersulfate mit breiter oder enger Alkylenoxid-  
5 Homologen-Verteilung erhalten.

Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkansulfonate wie C<sub>8</sub>- bis C<sub>24</sub>-, vorzugsweise C<sub>10</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkansulfonate sowie Seifen wie beispielsweise die Na- und K-Salze von C<sub>8</sub>- bis C<sub>24</sub>-Carbonsäuren.

10

Weitere geeignete anionische Tenside sind lineare C<sub>8</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylbenzolsulfonate ("LAS"), vorzugsweise lineare C<sub>9</sub>- bis C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate und -Alkyltoluolsulfonate.

15 Weiterhin eignen sich als anionische Tenside (C) noch C<sub>8</sub>- bis C<sub>24</sub>-Olefinsulfonate und -disulfonate, welche auch Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten bzw. -disulfonate darstellen können, Alkylestersulfonate, sulfonierte Polycarbonsäuren, Alkylglycerinsulfonate, Fettsäureglycerinestersulfonate, Alkylphenol-  
20 polyglykolethersulfate, Paraffinsulfonate mit ca. 20 bis ca. 50 C-Atomen (basierend auf aus natürlichen Quellen gewonnenem Paraffin oder Paraffingemischen), Alkylphosphate, Acylisethionate, Acyltaurate, Acylmethyлтаurate, Alkylbernsteinsäuren, Alkenylbernsteinsäuren oder deren Halbestere oder Halbamide,  
25 Alkylsulfobernsteinsäuren oder deren Amide, Mono- und Diester von Sulfobernsteinsäuren, Acylsarkosinate, sulfatierte Alkylpolyglucoside, Alkylpolyglykolcarboxylate sowie Hydroxyalkylsarkosinate.

30 Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallionen wie Natrium, Kalium und Lithium und Ammoniumsalze wie z.B. Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

35

Die Komponente (C) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, vor allem 3 bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-% vor.

Werden C<sub>9</sub>- bis C<sub>20</sub>-linear-Alkyl-benzolsulfonate (LAS) mit-  
40 verwendet, kommen diese üblicherweise in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 8 Gew.-%, zum Einsatz.

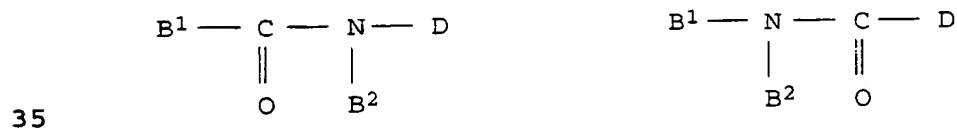
Man kann einzelne anionische Tenside oder eine Kombination unterschiedlicher Anionentenside einsetzen. Es können anionische  
45 Tenside aus nur einer Klasse zum Einsatz gelangen, beispielsweise nur Fettalkoholsulfate oder nur Alkylbenzolsulfonate, man kann aber auch Tensidmischungen aus verschiedenen Klassen verwenden,

z.B. eine Mischung aus Fettalkoholsulfaten und Alkylbenzolsulfonaten.

- Als nichtionische Tenside (D) eignen sich beispielsweise
- 5 alkoxylierte C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole wie Fettalkoholalkoxylate oder Oxoalkoholalkoxylate. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tenside einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylen-
  - 10 oxids addiert enthalten. Auch hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung enthalten. Pro Mol Alkohol verwendet man 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylen-
  - 15 oxids. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome. Je nach Art des Alkoxylierungskatalysators kann man Alkoxylate mit breiter oder enger Alkylenoxid-Homologen-Verteilung erhalten.
  - 20 Eine weitere Klasse geeigneter nichtionischer Tenside sind Alkylphenolalkoxylate wie Alkylphenolethoxylate mit C<sub>6</sub> bis C<sub>14</sub>-Alkylketten und 5 bis 30 Mol Alkylenoxideinheiten.

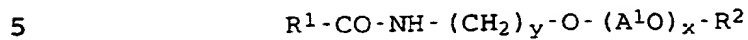
- Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside
- 25 mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten meist 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

- Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide
- 30 der allgemeinen Strukturen



- wobei B<sub>1</sub> ein C<sub>6</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyl, B<sup>2</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und D ein Polyhydroxyalkyl-Rest mit 5 bis 12 C-Atomen und mindestens 3 Hydroxygruppen ist. Vorzugsweise steht B<sup>1</sup> für
- 40 C<sub>10</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, B<sup>2</sup> für CH<sub>3</sub> und D für einen C<sub>5</sub>- oder C<sub>6</sub>-Rest. Beispielsweise erhält man derartige Verbindungen durch die Acylierung von reduzierend aminierten Zuckern mit Säurechloriden von C<sub>10</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren.

Weitere in Betracht kommende nichtionische Tenside sind die aus der WO-A 95/11225 bekannten endgruppenverschlossenen Fettsäureamidalkoxylate der allgemeinen Formel



in der

- $R^1$  einen  $C_5$ - bis  $C_{21}$ -Alkyl- oder Alkenylrest bezeichnet,  
 10  $R^2$  eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe bedeutet,  
 $A^1$  für  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkylen steht,  
 $y$  die Zahl 2 oder 3 bezeichnet und  
 $x$  einen Wert von 1 bis 6 hat.
- 15 Beispiele für solche Verbindungen sind die Umsetzungsprodukte von n-Butyltriglykolamin der Formel  $H_2N-(CH_2-CH_2-O)_3-C_4H_9$  mit Dodecansäuremethylester oder die Reaktionsprodukte von Ethyltetraglykolamin der Formel  $H_2N-(CH_2-CH_2-O)_4-C_2H_5$  mit einem handelsüblichen Gemisch von gesättigten  $C_8$ - bis  $C_{18}$ -Fettsäuremethylestern.
- 20 Weiterhin eignen sich als nichtionische Tenside (D) noch Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid (Pluronic®- und Tetronic®-Marken der BASF), Polyhydroxy- oder Polyalkoxyfettsäurederivate wie Polyhydroxyfettsäureamide,
- 25 N-Alkoxy- oder N-Aryloxypolyhydroxyfettsäureamide, Fettsäureamidethoxylate, insbesondere endgruppenverschlossene, sowie Fettsäurealkanolamidalkoxylate.

- Die Komponente (D) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 3 bis 25 Gew.-%, vor allem 5 bis 20 Gew.-%, vor.
- 30

- Man kann einzelne nichtionische Tenside oder eine Kombination unterschiedlicher Niotenside einsetzen. Es können nichtionische Tenside aus nur einer Klasse zum Einsatz gelangen, insbesondere nur alkoxylierte  $C_8$ - bis  $C_{22}$ -Alkohole, man kann aber auch Tensidmischungen aus verschiedenen Klassen verwenden.
- 35

- In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung zusätzlich zu den anorganischen Buildern (B) 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% organische Cobuilder in Form von niedermolekularen, oligomeren oder polymeren Carbonsäuren, insbesondere Polycarbonsäuren, oder Phosphonsäuren oder deren Salzen, insbesondere Na- oder K-salzen.
- 40

Als organische Cobuilder geeignete niedermolekulare Carbonsäuren oder Phosphonsäuren sind beispielsweise:

Phosphonsäuren wie z.B. 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure,  
5 Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Hexamethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) und Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure);

C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>-Di-, -Tri- und -Tetracarbonsäuren wie z.B. Bernstein-  
10 säure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentan-tetracarbonsäure und Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren mit C<sub>2</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkyl- bzw. -Alkenyl-Resten;

C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxycarbonsäuren wie z.B. Äpfelsäure, Weinsäure,  
15 Gluconsäure, Glutarsäure, Citronensäure, Lactobionsäure und Saccharosemono-, di- und tricarbonsäure;

Aminopolycarbonsäuren wie z.B. Nitrilotriessigsäure,  $\beta$ -Alanindi-  
essigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Serindiessigsäure, Iso-  
20 serindiessigsäure, Alkylethylendiamintriacetate, N,N-bis(Carboxymethyl)glutaminsäure, Ethylendiamindibernsteinsäure und N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure, Methyl- und Ethylglycindies-sigsäure.

25 Als organische Cobuilder geeignete oligomere oder polymere Carbonsäuren sind beispielsweise:

Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A 451508 und  
EP-A 396303 beschrieben sind;

30

Co- und Terpolymere ungesättigter C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, wobei als Comonomere monoethylenisch ungesättigte Monomere

aus der Gruppe (i) in Mengen von bis zu 95 Gew.-%,  
35 aus der Gruppe (ii) in Mengen von bis zu 60 Gew.-% und aus der Gruppe (iii) in Mengen von bis zu 20 Gew.-%

einpolymerisiert sein können.

40 Als ungesättigte C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure geeignet. Bevorzugt wird Maleinsäure.

45

Die Gruppe (i) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Mono-carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure. Bevorzugt werden aus der Gruppe (i) Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt.

5

Die Gruppe (ii) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Olefine, Vinylalkylether mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, Styrol, Vinylester von C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäuren, (Meth)acrylamid und Vinylpyrrolidon. Bevorzugt werden aus der Gruppe (ii) C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Olefine, Vinylalkylether mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, Vinylacetat und Vinylpropionat eingesetzt.

Die Gruppe (iii) umfaßt (Meth)acrylester von C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoholen, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamide von C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Aminen, N-Vinylformamid und N-Vinylimidazol.

15

Falls die Polymeren der Gruppe (ii) Vinylester einpolymerisiert enthalten, können diese auch teilweise oder vollständig zu Vinylalkohol-Struktureinheiten hydrolysiert vorliegen. Geeignete Copolymeren und Terpolymere sind beispielsweise aus US-A 3887806 sowie DE-A 4313909 bekannt.

20

Als Copolymere von Dicarbonsäuren eignen sich als organische Cobuilder vorzugsweise:

25

Copolymere von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 10:90 bis 95:5, besonders bevorzugt solche im Gewichtsverhältnis 30:70 bis 90:10 mit Molmassen von 1000 bis 150000;

30 Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Carbonsäure im Gewichtsverhältnis 10 (Maleinsäure) :90 (Acrylsäure + Vinylester) bis 95 (Maleinsäure) :10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gew.-Verhältnis von Acrylsäure zum Vinylester im Bereich von 30:70 bis 70:30 variieren kann;

35

Copolymere von Maleinsäure mit C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Olefinen im Molverhältnis 40:60 bis 80:20, wobei Copolymere von Maleinsäure mit Ethylen, Propylen oder Isobuten im Molverhältnis 50:50 besonders bevorzugt sind.

40

Pfropfpolymere ungesättigter Carbonsäuren auf niedermolekulare Kohlenhydrate oder hydrierte Kohlenhydrate, vgl. US-A 5227446, DE-A 4415623 und DE-A 4313909, eignen sich ebenfalls als organische Cobuilder.

45

Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die in Mengen von 40 bis 5 95 Gew.-%, bezogen auf die zu pfpfende Komponente, aufgepfropft werden.

Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu pfpfende Komponente, weitere monoethylenisch unge- 10 sättigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizierende Monomere sind die oben genannten Monomere der Gruppen (ii) und (iii).

Als Pfpfgrundlage sind abgebaute Polysaccharide wie z.B. saure 15 oder enzymatisch abgebaute Stärken, Inuline oder Zellulose, Eiweißhydrolysate und reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaute Polysaccharide wie z.B. Mannit, Sorbit, Aminosorbit und N-Alkylglucamin geeignet sowie auch Polyalkylen-glycole mit Molmassen mit bis zu  $M_w = 5000$  wie z. B. Polyethylen- 20 glycole, Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Butylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Propylenoxid/Butylenoxid-Blockcopolymere und alkoxylierte ein- oder mehrwertige  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkohole, vgl. US-A 5756456.

25 Als organische Cobuilder geeignete Polyglyoxylsäuren sind beispielsweise beschrieben in EP-B 001004, US-A 5399286, DE-A 4106355 und EP-A 656914. Die Endgruppen der Polyglyoxylsäuren können unterschiedliche Strukturen aufweisen.

30 Als organische Cobuilder geeignete Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren sind beispielsweise bekannt aus EP-A 454126, EP-B 511037, WO-A 94/01486 und EP-A 581452.

Als organische Cobuilder verwendet man insbesondere auch Poly- 35 asparaginsäuren oder Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren,  $C_4$ - $C_{25}$ -Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder  $C_4$ - $C_{25}$ -Mono- oder -Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen Säuren hergestellte, mit  $C_6$ - $C_{22}$ -Mono- oder -Dicarbonsäuren bzw. mit  $C_6$ - $C_{22}$ -Mono- oder -Diaminen modifizierte 40 Polyasparaginsäuren eingesetzt.

Als organische Cobuilder eignen sich weiterhin Iminodibernsteinsäure, Oxydibernsteinsäure, Aminopolycarboxylate, Alkylpolyamino- carboxylate, Aminopolyalkylenphosphonate, Polyglutamate, 45 hydrophob modifizierte Citronensäure wie z.B. Agaricinsäure, Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure, N-Acylethyldiamintriacetate wie

Lauroylethyldiamintriacetat und Alkylamide der Ethyldiamin-tetraessigsäure wie EDTA-Talgamid.

Weiterhin können auch oxidierte Stärken als organische Cobuilder  
5 verwendet werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die  
erfindungsgemäße Textilwaschmittelformulierung zusätzlich,  
insbesondere zusätzlich zu den anorganischen Buildern (B), den  
10 anionischen Tensiden (C) und/oder den nichtionischen Tensiden  
(D), 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, Glycin-N,N-  
diessigsäure-Derivate, wie sie in der WO 97/19159 beschrieben  
sind.

15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die  
erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung zusätzlich 0,5  
bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 27 Gew.-%, vor allem 10 bis  
23 Gew.-% Bleichmittel in Form von Percarbonsäuren, z.B. Dipero-  
oxododecandicarbonsäure, Phthalimidopercapronsäure oder Monoper-  
20 oxophthalsäure oder -terephthalsäure, Addukten von Wasserstoff-  
peroxid an anorganische Salze, z.B. Natriumperborat-Monohydrat,  
Natriumperborat-Tetrahydrat, Natriumcarbonat-Perhydrat oder  
Natriumphosphat-Perhydrat, Addukten von Wasserstoffperoxid an  
organische Verbindungen, z.B. Harnstoff-Perhydrat, oder von an-  
25 organischen Peroxosalzen, z.B. Alkalimetallpersulfaten, oder  
-peroxodisulfaten, gegebenenfalls in Kombination mit 0 bis  
15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis  
8 Gew.-%, Bleichaktivatoren. Bei Color-Waschmitteln wird das  
Bleichmittel (wenn vorhanden) in der Regel ohne Bleichaktivator  
30 eingesetzt, ansonsten sind üblicherweise Bleichaktivatoren mit  
vorhanden.

Als Bleichaktivatoren eignen sich:

- 35 - polyacylierte Zucker, z.B. Pentaacetylglucose;
- Acyloxybenzolsulfonsäuren und deren Alkali- und Erdalkali-  
metallsalze, z.B. Natrium-p-nonanoyloxybenzolsulfonat oder  
Natrium-p-benzoyloxybenzolsulfonat;
- 40 - N,N-diacylierte und N,N,N',N'-tetraacylierte Amine, z.B.  
N,N,N',N'-Tetraacetylmethylendiamin und -ethyldiamin  
(TAED), N,N-Diacetylanilin, N,N-Diacetyl-p-toluidin oder  
1,3-diacylierte Hydantoine wie 1,3-Diacetyl-5,5-dimethyl-  
45 hydantoin;

- N-Alkyl-N-sulfonylcarbonamide, z.B. N-Methyl-N-mesylacetamid oder N-Methyl-N-mesylbenzamid;
- 5 - N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder Urazole, z.B. Monoacetylmaleinsäurehydrazid;
- O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, z.B. O-Benzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinylhydroxylamin oder O,N,N-Triacetylhydroxylamin;
- 10 - N,N'-Diacylsulfurylamide, z.B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamid oder N,N'-Diethyl-N,N'-dipropionylsulfurylamid;
- acylierte Lactame wie beispielsweise Acetylcaprolactam, 15 Octanoylcaprolactam, Benzoylcaprolactam oder Carbonylbis-caprolactam;
- Anthranilderivate wie z.B. 2-Methylantranil oder 2-Phenyl-antranil;
- 20 - Triacylcyanurate, z.B. Triacetylcyanurat oder Tribenzoylcyanurat;
- Oximester und Bisoximester wie z.B. O-Acetylacetonoxim oder 25 Bisisopropyliminocarbonat;
- Carbonsäureanhydride, z.B. Essigsäureanhydrid, Benzoessäureanhydrid, m-Chlorbenzoessäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid;
- 30 - Enolester wie z.B. Isopropenylacetat;
- 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazoline, z.B. 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxyimidazolin;
- 35 - Tetraacetylglycoluril und Tetrapropionylglycoluril;
- diacylierte 2,5-Diketopiperazine, z.B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin;
- 40 - ammoniumsubstituierte Nitrile wie z.B. N-Methylmorpholinium-acetonitrilmethylsulfat;
- Acylierungsprodukte von Propylendiharnstoff und 2,2-Dimethyl-propylendiharnstoff, z.B. Tetraacetylpropylendiharnstoff;
- 45



- $\alpha$ -Acyloxypolyacylmalonamide, z.B.  $\alpha$ -Acetoxy-N,N'-diacetylmalonamid;
  - Diacyl-dioxohexahydro-1,3,5-triazine, z.B.
  - 5 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin;
  - Benz-(4H)1,3-oxazin-4-one mit Alkylresten, z.B. Methyl, oder aromatischen Resten z.B. Phenyl, in der 2-Position.
- 10 Das beschriebene Bleichsystem aus Bleichmitteln und Bleichaktivatoren kann gegebenenfalls noch Bleichkatalysatoren enthalten. Geeignete Bleichkatalysatoren sind beispielsweise quaternierte Imine und Sulfonimine, die beispielsweise beschrieben sind in US-A 5 360 569 und EP-A 453 003. Besonders wirksame Bleich-
- 15 katalysatoren sind Mangankomplexe, die beispielsweise in der WO-A 94/21777 beschrieben sind. Solche Verbindungen werden im Falle ihres Einsatzes in den Waschmitteln-Formulierungen höchstens in Mengen bis 1,5 Gew.-%, insbesondere bis 0,5 % Gew.-%, im Falle von sehr aktiven Mangankomplexen in Mengen bis zu
- 20 0,1 Gew.-%, eingearbeitet.

- Neben dem beschriebenen Bleichsystem aus Bleichmitteln, Bleichaktivatoren und gegebenenfalls Bleichkatalysatoren ist für die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung auch die
- 25 Verwendung von Systemen mit enzymatischer Peroxidfreisetzung oder von photoaktivierten Bleichsystemen möglich.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung zusätzlich 0,05
- 30 bis 4 Gew.-% Enzyme. Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen. Von den Enzymen werden vorzugsweise Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, insbesondere vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-%, des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z.B. Savinase und
- 35 Esperase (Hersteller: Novo Nordisk). Eine geeignete Lipase ist z. B. Lipolase (Hersteller: Novo Nordisk). Eine geeignete Cellulase ist z.B. Celluzym (Hersteller: Novo Nordisk). Auch die Verwendung von Peroxidasen zur Aktivierung des Bleichsystems ist möglich. Man kann einzelne Enzyme oder eine Kombination
- 40 unterschiedlicher Enzyme einsetzen. Gegebenenfalls kann die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung noch Enzymstabilisatoren, z.B. Calciumpropionat, Natriumformiat oder Borsäuren oder deren Salze, und/oder Oxidationsverhinderer enthalten.

Die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung kann neben den bisher genannten Hauptkomponenten noch folgende weitere übliche Zusätze in den hierfür üblichen Mengen enthalten:

- 5 - kationische Tenside, üblicherweise in einer Menge bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, beispielsweise C<sub>8</sub>- bis C<sub>16</sub>-Dialkyldimethylammoniumhalogenide, Dialkoxydimethylammoniumhalogenide oder Imidazoliniumsalze mit langkettigem Alkylrest;
- 10 - amphotere Tenside, üblicherweise in einer Menge bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, beispielsweise Derivate von sekundären oder tertiären Aminen wie z.B. C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylbetaine oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfobetaine oder
- 15 Aminoxyde wie Alkyldimethylaminoxide;
- Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymere (Dabei handelt es sich z.B. um Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethylenglykol und/oder Propylenglykol und aromatischen
- 20 Dicarbonsäuren oder aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren oder Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen und Dicarbonsäuren. Derartige Polyester sind bekannt, vgl. beispielsweise US-A-3 557 039, GB-A-1 154 730,
- 25 EP-A-0 185 427, EP-A-0 241 984, EP-A-0 241 985, EP-A-0 272 033 und US-A-5 142 020. Weitere geeignete Soil-Release-Polymere sind amphiphile Pfropf- oder Copolymere von Vinyl- und/oder Acrylester auf Polyalkylenoxiden, vgl. US-A-4 746 456, US-A-4 846 995, DE-A-3 711 299,
- 30 US-A-4 904 408, US-A-4 846 994 und US-A-4 849 126, oder modifizierten Cellulosen wie z.B. Methylcellulose, Hydroxylpropylcellulose oder Carboxymethylcellulose. Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymere sind in den Waschmittel-
- 35 formulierungen zu 0,1 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise zu 0,2 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,3 bis 1,2 Gew.-% enthalten. Bevorzugt eingesetzte Soil-Release-Polymere sind die aus der US-A-4 746 456 bekannten Pfropfpolymeren von Vinylacetat auf Polyethylenoxid der Molmasse 2500 - 8000 im Gewichts-
- 40 verhältnis 1,2:1 bis 3,0:1, sowie handelsübliche Polyethylen-terephthalat/Polyoxyethylenterephthalate der Molmasse 3000 bis 25000 aus Polyethylenoxiden der Molmasse 750 bis 5000 mit Terephthalsäure und Ethylenoxid und einem Molverhältnis von Polyethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat von 8:1 bis 1:1 und die aus der DE-A-44 03 866 bekannten Blockpoly-
- 45 kondensate, die Blöcke aus (a) Ester-Einheiten aus Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 7500 und aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder Monohydroxymonocarbonsäuren und

(b) Ester-Einheiten aus aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen enthalten. Diese amphiphilen Blockcopolymerisate haben Molmassen von 1500 bis 25000.);

- 5 - Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Homo- und Copolymerisate des N-Vinylpyrrolidons, des N-Vinylimidazols, des N-Vinyloxazolidons oder des 4-Vinylpyridin-N-oxids mit Molmassen von 15.000 bis 100.000 sowie vernetzte feinteilige Polymere auf Basis dieser Monomere mit einer Teilchengröße  
10 von 0,1 bis 500, vorzugsweise 0,1 bis 250 µm;
- nichttensidartige Schaumdämpfer oder Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie  
15 Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure;
- Komplexbildner (auch in der Funktion von organischen Cobuildern);  
20 optische Aufheller;
- Polyethylenglykole;
- 25 - Parfüme oder Duftstoffe;
- Füllstoffe;
- anorganische Stellmittel, z.B. Natriumsulfat;  
30 Konfektionierungsmittel;
- Löslichkeitsverbesserer;
- 35 - Trübungs- und Perlglanzmittel;
- Farbstoffe;
- Korrosionsinhibitoren;
- 40 Peroxidstabilisatoren;
- Elektrolyte.

Eine erfindungsgemäße feste Textilwaschmittel-Formulierung liegt üblicherweise pulver- oder granulatförmig oder in Extrudat- oder Tablettenform vor.

- 5 Erfindungsgemäße pulver- oder granulatförmige Waschmittel können bis zu 60 Gew.-% anorganische Stellmittel enthalten. Üblicherweise wird hierfür Natriumsulfat verwendet. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Waschmittel aber arm an Stellmitteln und enthalten nur bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt nur bis zu 8
- 10 Gew.-% an Stellmitteln, insbesondere bei Kompakt- oder Ultrakompaktwaschmitteln. Die erfindungsgemäßen festen Waschmittel können unterschiedliche Schüttdichten im Bereich von 300 bis 1300 g/l, insbesondere von 550 bis 1200 g/l, besitzen. Moderne Kompaktwaschmittel besitzen in der Regel hohe Schüttdichten und zeigen
- 15 einen Granulataufbau. Zur erwünschten Verdichtung der Waschmittel können die in der Technik üblichen Verfahren eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung wird nach üblichen Methoden hergestellt und gegebenenfalls konfektioniert.

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Textilwäschevor- und Textilwäschennachbehandlungs-Formulierung, welche 0,01 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 20 Gew.-%, mindestens einer Verbindung (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I)

- 25 neben den sonstigen üblichen Bestandteilen enthält.

Bevorzugt wird hierbei eine Textilwäschevor- und Textilwäschennachbehandlungs-Formulierung, welche weiterhin 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 3 bis 30 Gew.-%, eines oder mehrerer kationischer

30 Tenside aus der Gruppe der quartären Diesterammoniumsalze, der quartären Tetraalkylammoniumsalze, der quartären Diamidammoniumsalze, der Amidoaminoester und der Imidazoliniumsalze enthält.

- 35 Quartäre Diesterammoniumsalze sind insbesondere solche, die zwei  $C_{11}$ - bis  $C_{22}$ -Alk(en)ylcarbonyl-oxy-(mono- bis pentamethylen)-Reste und zwei  $C_1$ - bis  $C_3$ -Alkyl- oder -Hydroxyalkylreste am quartären N-Atom aufweisen und als Gegenion beispielsweise Chlorid, Bromid, Methosulfat oder Sulfat tragen.

40

Quartäre Diesterammoniumsalze sind weiterhin insbesondere solche, die einen  $C_{11}$ - bis  $C_{22}$ -Alk(en)ylcarbonyl-oxy-trimethylen-Rest, der am mittleren C-Atom der Tri-methylen-Gruppierung einen  $C_{11}$ - bis  $C_{22}$ -Alk(en)ylcarbonyl-oxy-Rest trägt, und drei  $C_1$ - bis  $C_3$ -Alkyl-

- 45 oder -Hydroxyalkylreste am quartären N-Atom aufweisen und als

Gegenion beispielsweise Chlorid, Bromid, Methosulfat oder Sulfat tragen.

Quartäre Tetraalkylammoniumsalze sind insbesondere solche, die  
5 zwei C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl-Reste und zwei C<sub>8</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alk(en)yl-Reste  
am quartären N-Atom aufweisen und als Gegenion beispielsweise  
Chlorid, Bromid, Methosulfat oder Sulfat tragen.

Quartäre Diamidoammoniumsalze sind insbesondere solche, die zwei  
10 C<sub>8</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alk(en)ylcarbonyl-amino-ethylen-Reste, einen  
Substituenten ausgewählt aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl und Poly-  
oxyethylen mit bis zu 5 Oxyethylen-Einheiten und als vierten  
Reste eine Methylgruppe am quartären N-Atom aufweisen und als  
Gegenion beispielsweise Chlorid, Bromid, Methosulfat oder Sulfat  
15 tragen.

Amidoaminoester sind insbesondere tertiäre Amine, die als  
Substituenten am N-Atom einen C<sub>11</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alk(en)ylcarbonyl-  
amino-(mono- bis trimethylen)-Rest, einen  
20 C<sub>11</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alk(en)ylcarbonyl-oxy-(mono- bis trimethylen)-Rest  
und eine Methylgruppe tragen.

Imidazoliniumsalze sind insbesondere solche, die in der 2-Posi-  
tion des Heterocyclus einen C<sub>14</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alk(en)ylrest, am neu-  
25 tralen N-Atom einen C<sub>14</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alk(en)yl-carbonyl-(oxy oder  
amino)-ethylen-Rest und am die positive Ladung tragenden N-Atom  
Wasserstoff, Methyl oder Ethyl tragen, Gegenionen sind hierbei  
beispielsweise Chlorid, Bromid, Methosulfat oder Sulfat.

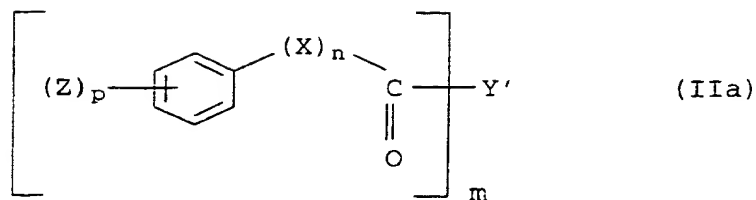
30 Bei den Textilwäschenachbehandlungs-Formulierungen kommen ins-  
besondere Weichspül- und Weichpflegemittel in Betracht.

Sonstige übliche Bestandteile für eine solche Textilwäschevor-  
und Textilwäschenachbehandlungs-Formulierung sind nichtionische  
35 Tenside, Duft- und Farbstoffe, Stabilisatoren, Faser- und Farb-  
schutzadditive, Viskositätsmodifizierer, Soil Release Additive,  
Korrosionsschutzadditive, Bakterizide, Konservierungsmittel und  
Wasser in den hierfür üblichen Mengen.

40 Ein Teil der Verbindungen (A) stellt neue Substanzen dar. Daher  
sind auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung Verbindungen  
(A'), die die allgemeine Formel (IIa)

28

5



aufweisen, in der

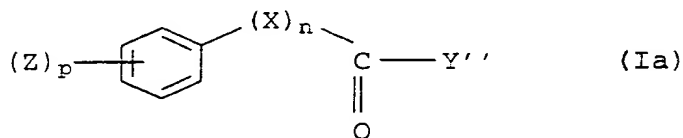
- 10 Y' für den Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder gemischt aliphatisch-aromatischen Gruppierung mit einer mittleren Molmasse ( $M_w$ ) bis zu 100.000.000 steht, welche mindestens  $m'$  primäre und/oder sekundäre Aminogruppen oder zusammen mindestens  $m'$  primäre und/oder sekundäre Amino-
- 15 gruppen und Hydroxylgruppen aufweist, die zur Ausbildung von Amid- bzw. Esterbindungen mit der Struktureinheit (I) befähigt sind, wobei die genannte Gruppierung auch an in den Verbindungen (IIa) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quater-
- 20 niert sein kann,

- $m'$  eine Zahl von 1 bis 200 bezeichnet, wobei die Anzahl  $m$  der Struktureinheiten (I) 10 bis 100 % von  $m'$  ausmacht, mit der Maßgabe, daß jedoch mindestens eine Struktureinheit (I) in
- 25 den Verbindungen (II) vorhanden ist,

und die Variablen X, Z, n und p die oben genannte Bedeutung haben.

- 30 Die Verbindungen (A') wie auch die Verbindungen (A) werden zweckmäßigerweise dadurch hergestellt, daß man Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel (Ia)

35



40

- in der Y'' für eine Alkoxylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, beispielsweise Methyl oder Ethyl, ein Halogenatom, beispielsweise Chlor oder Brom, eine gegebenenfalls ein oder zwei  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppen tragende Aminogruppe oder eine Hydroxylgruppe
- 45 steht und die übrigen Variablen die oben genannte Bedeutung haben,

oder Vorstufen von Carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel (Ia), in der die für die UV-Absorption verantwortliche Struktureinheit erst in einem nachfolgenden Umsetzungsschritt ausgebildet wird,

5

mit den Y' zugrundeliegenden Verbindungen unter Ausbildung der entsprechenden Carbonsäureamid- und/oder Carbonsäureester-Strukturen umgesetzt und gegebenenfalls anschließend in den Verbindungen (IIa) vorhandene tertiäre und/oder noch vorhandene primäre und/oder sekundäre N-Atome teilweise oder vollständig quaterniert.

Im Fall von 2-Cyano-3-diphenylacryloyl-Struktureinheiten für (A) kann es von Vorteil sein, als Vorstufe von (Ia) Cyanessigsäure-ester einzusetzen, diese mit den Y' zugrundeliegenden Verbindungen umzusetzen und abschließend mit dem entsprechenden Ketimin wie einem Benzophenonimin oder einem Acylphenonimin zur gewünschten Verbindung (A') bzw. (A) umzusetzen.

20 Die erfindungsgemäßen textilfaseraffinen UV-Absorber eignen sich in hervorragender Weise sowohl, in auf textiles Material aufgebracht Form, zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung als auch zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblassung der Farbe. Textiles Material, welches mindestens  
25 eine Verbindung (A) mit mindestens einer Struktureinheit der allgemeinen Formel (I) enthält, ist somit ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiel 1 - Herstellung von  $\alpha,\omega$ -Bis[p-methoxycinnamoylamid] aus N,N'-Bis(3-aminopropyl)-1,2-ethyldiamin

35 Die nachfolgende Herstellvorschrift stellt ein typisches Beispiel für die Herstellung der Verbindungen (A) dar: 28,8 g (0,15 mol) p-Methoxyzimtsäuremethylester wurden zusammen mit 1,5 g (0,008 mol) einer 30 gew.-%igen Lösung von Natriummethylat in Methanol und 13,2 g (0,075 mol) N,N'-Bis(3-aminopropyl)-1,2-ethyldiamin für 4 Stunden auf 100°C erhitzt, anschließend wurde  
40 das Methanol abdestilliert. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man ein hellbeiges Produkt in einer Ausbeute von 78 %.

## Beispiel 2 - Quaternierung des Produktes aus Beispiel 1

Das Produkt aus Beispiel 1 wurde durch Umsetzung mit Dimethylsulfat als Methylierungsmittel im Molverhältnis 1:4 nach einer üblichen Methode an den beiden mittenständigen sekundären Aminogruppen methyliert. Man erhielt ein hellbeiges Produkt in einer Ausbeute von 98 %.

Beispiel 3 - Herstellung von  $\alpha,\omega$ -Bis[2-cyano-3,3-diphenylacryloylamid] aus Diethylentriamin

Zu einer Lösung aus 206 g (2,0 mol) Diethylentriamin in 1000 ml Methanol wurden bei 20 bis 25°C innerhalb von 30 Minuten 396 g (4,0 mol) Cyanessigsäuremethylester getropft. Es wurde 3 Stunden bei 20°C nachgerührt und über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhielt 412 g des entsprechenden Diamids (88 % Ausbeute).

Zu einer Lösung von 237 g (1,0 mol) dieses Diamids in 800 ml Methanol wurden bei 60°C innerhalb von 60 Minuten 400 g (2,2 mol) Benzophenonimin getropft. Anschließend wurde 6 Stunden bei 60°C nachgerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Methanol und Petrolether gewaschen. Man erhielt 474 g der Titelverbindung (84 % Ausbeute).

25

## Anwendungstechnische Untersuchungen

## Beispiel 4 - Anwendung bei der Textilwäsche im Hauptwaschgang

30 Weißes Baumwollgewebe mit einem Flächengewicht von 100g/m<sup>2</sup> und einem UV-Schutzfaktor UPF = 4,50 wurde bei einer Wasserhärte von 3 mmol/l 30 Minuten bei 60°C gewaschen. Als Waschmittel wurde eine handelsübliche Formulierung (Persil® Megaperls Color) in einer Dosierung von 4500 ppm, bezogen auf die Waschflotte, eingesetzt.

35 Der Formulierung war entweder kein textilfaseraffiner UV-Absorber oder jeweils 400 ppm, bezogen auf die Waschflotte, des erfindungsgemäßen UV-Absorbers A1, A2, A3 oder A4 vor der Wäsche zugesetzt worden. Nach dem Waschen, Spülen, Schleudern und Trocknen der Baumwollgewebe wurde der UV-Schutzfaktor UPF bestimmt.

40

Strukturen der verwendeten UV-Absorber:

A1 =  $\alpha,\omega$ -Bis[p-methoxycinnamoylamid] aus Pentaethylenhexamin

45



A2 = Umsetzungsprodukt eines handelsüblichen Polyethylenimins der Formel (III) mit  $M_w=700$  (Polymin G 10 der BASF Aktiengesellschaft) mit p-Methoxyzimtsäuremethylester im Mol-verhältnis von 1:3

5

A3 =  $\alpha,\omega$ -Bis[p-methoxycinnamoylamid] aus N,N'-Bis(3-amino-propyl)-1,2-ethyldiamin, an den beiden mittenständigen sekundären Aminogruppen mit jeweils zwei Methylgruppen quaterniert (Produkt aus Beispiel 2)

10

A4 =  $\alpha,\omega$ -Bis[2-cyano-3,3-diphenylacryloylamid] aus Diethylentriamin (Produkt aus Beispiel 3)

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Versuche:

15

Tabelle 1

20

ohne UV-Absorber	UPF = 4,60
mit UV-Absorber A1	UPF = 11,30
mit UV-Absorber A2	UPF = 10,00
mit UV-Absorber A3	UPF = 11,70
mit UV-Absorber A4	UPF = 15,40

25 Die Ergebnisse belegen, daß der Einsatz der UV-Absorber A1 bis A4 im Hauptwaschgang bei der Textilwäsche im Sinne der vorliegenden Erfindung zu einer deutlichen Erhöhung des textilen UV-Schutzes führt.

30 Beispiel 5 - Anwendung bei der Textilwäschenachbehandlung im Weichspülbad

Weißes Baumwollgewebe mit einem Flächengewicht von 100g/m<sup>2</sup> und einem UV-Schutzfaktor UPF = 4,50 wurde fünfmal hintereinander  
35 gewaschen. Ein Waschzyklus bestand aus einem Hauptwaschgang bei 40°C mit einer handelsüblichen Waschmittelformulierung (Persil® Megaperls Color) und anschließendem Weichspülgang. Als Weichspüler wurde eine handelsübliche Formulierung (Lenor® ultra) in einer Dosierung von 1000 ppm, bezogen auf die Flotte, eingesetzt.  
40 Der Weichspüler-Formulierung war entweder kein textilfaseraffiner UV-Absorber oder jeweils 100 ppm, bezogen auf die Flotte, des erfindungsgemäßen UV-Absorbers A1, A2, A3 oder A4 (s. Beispiel 4) vor dem Weichspülen zugesetzt worden. Nach jedem Weichspülgang wurde eine Gewebeprobe entnommen und in getrocknetem Zustand  
45 wurde ihr UV-Schutzfaktor UPF bestimmt.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Versuche:

Tabelle 2

5		nach dem	nach dem	nach dem
		1. Waschzyklus	3. Waschzyklus	5. Waschzyklus
	ohne UV-Absorber	UPF = 4,81	UPF = 5,09	UPF = 5,05
	mit UV-Absorber A1	UPF = 12,48	UPF = 18,50	UPF = 23,85
10	mit UV-Absorber A2	UPF = 10,76	UPF = 24,88	UPF = 31,42
	mit UV-Absorber A3	UPF = 10,93	UPF = 20,17	UPF = 31,92
	mit UV-Absorber A4	UPF = 14,80	UPF = 25,25	UPF = 34,70

Man erkennt klar, daß sich bei Einsatz der erfindungsgemäßen UV-Absorber A1 bis A4 der UV-Schutzfaktor UPF des Baumwollgewebes mit Zunahme der Waschzyklenzahl erhöht. Bereits nach dem 5. Waschzyklus erhält man Schutzfaktoren, die einen guten bis sehr guten Hautschutz vor UV-Strahlung gewährleisten. Die Ergebnisse zeigen weiterhin, daß ohne Zusatz von UV-Absorbern der textile Schutz vor UV-Strahlung nicht verbessert wird.

25

30

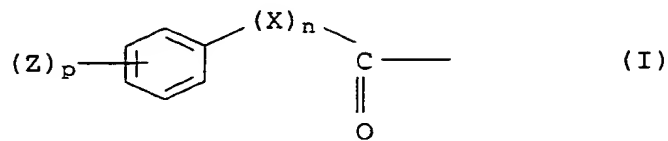
35

40

45

## Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen (A) mit mindestens einer  
5 Struktureinheit der allgemeinen Formel (I)



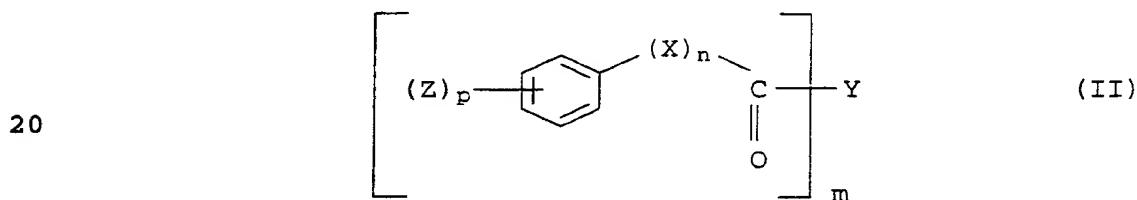
in der

- 15 X für Gruppierungen der Formel  $-CR^1=CR^2-$  oder eine Carbonylgruppe  $C=O$  steht, wobei  $R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkyl,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkoxy,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Acyloxy, Carboxyl, Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Sulfonyl,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylsulfonyl oder Phenyl, welches durch bis zu
- 20 3 Reste aus der Gruppe  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkyl,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkoxy,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Acyloxy, Carboxyl, Cyano, Nitro, Chlor, Brom, Sulfonyl und  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylsulfonyl substituiert sein kann, bedeuten, wobei  $R^1$  auch für die Gruppierung  $-NQ-CO-$  stehen kann, welche
- 25 mit ihrem Carbonyl-Kohlenstoffatom an die ortho-Position des angrenzenden Phenylkerns unter Ausbildung eines Benzopyrrolidon-Sytems gebunden ist und in der Q Wasserstoff oder einen  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylrest bezeichnet,
- 30 Z Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkyl,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkoxy,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Acyloxy, Carboxyl, Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Sulfonyl,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylsulfonyl, Amino, Mono- oder Di- $C_1$ - bis  $C_8$ -alkylamino, Carboxamido, welches am Amidstickstoff ein
- 35 oder zwei  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylgruppen tragen kann, Hydroxy und gesättigte oder ungesättigte fünf- und sechsgliedrige heterocyclische Reste, welche benzanelliert sein können, bezeichnet, wobei jeweils zwei benachbarte Substituenten
- 40 Z auch einen gesättigten oder ungesättigten fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden können, und wobei im Falle  $p=0$  eine ortho-ständige Carboxylgruppe zusammen mit der vorhandenen Carbonylgruppe unter Einbeziehung eines direkt an diese Carbonylgruppe gebundenen N-Atoms ein cyclisches Imid bilden kann,
- 45 n die Zahl 0, 1, 2 oder 3 bedeutet und

p die Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 bezeichnet,

als textilfaseraffine UV-Absorber.

- 5 2. Verwendung von Verbindungen (A) mit mindestens einer  
Struktureinheit (I) nach Anspruch 1 in auf textiles Material  
aufgebrachter Form zum Schutz der menschlichen Haut vor schäd-  
digender UV-Strahlung.
- 10 3. Verwendung von Verbindungen (A) mit mindestens einer  
Struktureinheit (I) nach Anspruch 1 zum Schutz von gefärbtem  
textilem Material vor Verblassung der Farbe.
4. Verwendung von Verbindungen (A), die die allgemeine For-  
15 mel (II)



aufweisen, in der

25

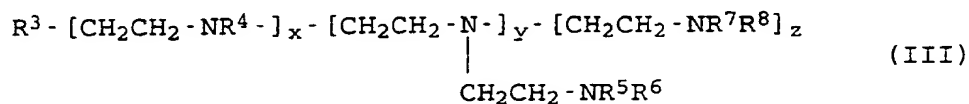
Y für den Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen,  
aromatischen oder gemischt aliphatisch-aromatischen Grup-  
pierung mit einer mittleren Molmasse ( $M_w$ ) bis zu  
100.000.000 steht, welche mindestens  $m'$  primäre und/oder  
30 sekundäre Aminogruppen oder  $m'$  Hydroxylgruppen oder zu-  
sammen mindestens  $m'$  primäre und/oder sekundäre Amino-  
gruppen und Hydroxylgruppen aufweist, die zur Ausbildung  
von Amid- bzw. Esterbindungen mit der Struktureinheit (I)  
befähigt sind, wobei die genannte Gruppierung auch an in  
35 den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder noch  
vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen  
quaterniert sein kann,

40  $m'$  eine Zahl von 1 bis 200 bezeichnet, wobei die Anzahl  $m$   
der Struktureinheiten (I) 10 bis 100 % von  $m'$  ausmacht,  
mit der Maßgabe, daß jedoch mindestens eine Struktur-  
einheit (I) in den Verbindungen (II) vorhanden ist,

45 und die Variablen X, Z, n und p die in Anspruch 1 genannte  
Bedeutung haben,

nach den Ansprüchen 1 bis 3.

5. Verwendung von Verbindungen (A), die die allgemeine Formel (II) aufweisen, nach Anspruch 4, wobei die Anzahl m der Struktureinheiten (I) in den Verbindungen (II) 1, 2 oder 3 beträgt.
6. Verwendung von Verbindungen (A), die die allgemeine Formel (II) aufweisen, nach Anspruch 4 oder 5, wobei Y für den Rest eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Oligoamins mit 2 bis 6 N-Atomen und insgesamt 2 bis 30 C-Atomen, welches noch 1 bis 3 Hydroxylgruppen tragen kann, steht, wobei das genannte Oligoamine auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann.
7. Verwendung von Verbindungen (A), die die allgemeine Formel (II) aufweisen, nach Anspruch 4 oder 5, wobei Y für den Rest eines Polyethylenimins der allgemeinen Formel (III)

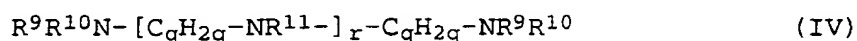


- mit einer mittleren Molmasse ( $M_w$ ) von 200 bis 1.000.000 steht, in der die Reste  $R^3$  bis  $R^8$  unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl-, -Alkoxy-, -Polyoxyethylen-, -Hydroxyalkyl-, -(Alkyl)carboxy-, -Phosphonoalkyl-, -Alkylaminoreste,  $C_2$ - bis  $C_{20}$ -Alkenylreste oder  $C_6$ - bis  $C_{20}$ -Aryl-, -Aryloxy-, -Hydroxyaryl-, -Arylcarboxy-, oder -Arylaminoreste, die gegebenenfalls weiter substituiert sind, und  $R^4$  und  $R^5$  darüber hinaus noch weitere Polyethylen-imin-Polymerketten bedeuten und x, y und z unabhängig voneinander jeweils 0 oder eine ganze Zahl bezeichnen, wobei das genannte Polyethylenimin auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann.

8. Verwendung von Verbindungen (A), die die allgemeine Formel (II) aufweisen, nach Anspruch 4 oder 5, wobei Y für den Rest eines Polyamidoamins mit einer mittleren Molmasse ( $M_w$ ) von 500 bis 100.000.000 steht, welches durch Umsetzung von  $C_4$ - bis  $C_{10}$ -Dicarbonsäuren mit Poly( $C_2$ - bis  $C_4$ -alkylen)-polyaminen mit 3 bis 20 basischen Stickstoffatomen im Molekül erhältlich ist und welches mindestens  $m'$  primäre und/oder se-

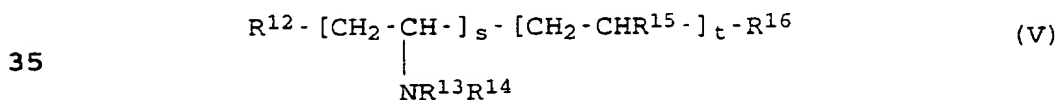
kundäre Aminogruppen aufweist, die zur Ausbildung von Amid- bzw. Esterbindungen mit der Struktureinheit (I) befähigt sind, wobei das genannte Polyamidoamin auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann.

9. Verwendung von Verbindungen (A), die die allgemeine Formel (II) aufweisen, nach Anspruch 4 oder 5, wobei Y für den Rest eines Polyamins der allgemeinen Formel (IV)



mit einer mittleren Molmasse ( $M_w$ ) von 100 bis 100.000.000 steht, in der die Reste  $R^9$  bis  $R^{11}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl-, -Alkoxy-, -Polyoxyethylen-, -Hydroxyalkyl-, -(Alkyl)carboxy-, -Phosphonoalkyl-, -Alkylaminoreste,  $C_2$ - bis  $C_{20}$ -Alkenylreste oder  $C_6$ - bis  $C_{20}$ -Aryl-, -Aryloxy-, -Hydroxyaryl-, -Arylcarboxy-, oder -Arylaminoreste, die gegebenenfalls weiter substituiert sind, bedeuten, q eine ganze Zahl von 2 bis 6 bezeichnet und r eine ganze Zahl bedeutet, wobei die genannten Alkylaminoreste auch in der Art von Dendrimeren im Alkylteil fortgesetzt werden können und wobei das genannte Polyamin auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann.

10. Verwendung von Verbindungen (A), die die allgemeine Formel (II) aufweisen, nach Anspruch 4 oder 5, wobei Y für den Rest eines Polyvinylamins der allgemeinen Formel (V)



mit einer mittleren Molmasse ( $M_w$ ) von 300 bis 100.000.000 steht, in der die Reste  $R^{12}$  bis  $R^{16}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, lineare oder verzweigte  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl-, -Alkoxy-, -Polyoxyethylen-, -Hydroxyalkyl-, -(Alkyl)carboxy-, -Phosphonoalkyl-, -Alkylaminoreste,  $C_2$ - bis  $C_{20}$ -Alkenylreste oder  $C_6$ - bis  $C_{20}$ -Aryl-, -Aryloxy-, -Hydroxyaryl-, -Arylcarboxy-, oder -Arylaminoreste, die gegebenenfalls weiter substituiert sind, und  $R^{15}$  darüber hinaus noch einen Formamidyl-, Pyrrolidonyl- oder Imidazolylrest bedeuten, s eine ganze Zahl bezeichnet und t für 0 oder eine ganze Zahl steht, wobei das

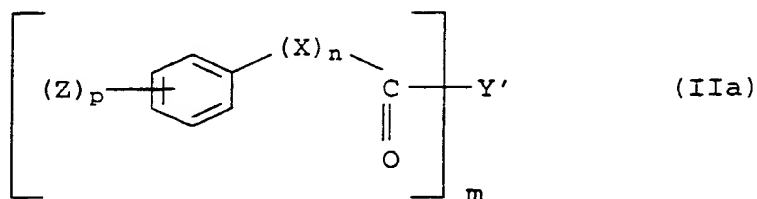
genannte Polyvinylamin auch an in den Verbindungen (II) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann.

- 5 11. Verwendung von Verbindungen (A) mit mindestens einer  
Struktureinheit (I) nach den Ansprüchen 1 bis 10, bei der X  
für eine Gruppierung der Formel  $-CR^1=CR^2-$  steht, wobei wobei  
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Cyano  
oder unsubstituiertes Phenyl bedeuten oder wobei R<sup>1</sup> für die  
10 Gruppierung  $-NH-CO-$  steht, welche mit ihrem Carbonyl-Kohlen-  
stoffatom an die ortho-Position des angrenzenden Phenylkerns  
unter Ausbildung eines Benzopyrrolidon-Systems gebunden ist,  
und R<sup>2</sup> gleichzeitig Cyano bezeichnet, und n die Zahl 1 be-  
zeichnet.
- 15 12. Verwendung von Verbindungen (A) mit mindestens einer  
Struktureinheit (I) nach den Ansprüchen 1 bis 11, bei der Z  
einen Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy, Amino,  
Mono- oder Di-C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkylamino und Hydroxy bezeichnet und  
20 p die Zahl 1 bedeutet.
13. Verwendung von Verbindungen (A) mit mindestens einer  
Struktureinheit (I) nach den Ansprüchen 1 bis 12 als textil-  
faseraffine UV-Absorber für textiles Material, das aus Cellu-  
25 lose besteht oder Cellulose enthält.
14. Verfahren zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender  
UV-Strahlung, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen  
(A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) gemäß  
30 den Ansprüchen 1 und 4 bis 12 auf textiles Material bei der  
Textilausrüstung aufbringt.
15. Verfahren zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender  
UV-Strahlung, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen  
35 (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) gemäß  
den Ansprüchen 1 und 4 bis 12 auf textiles Material bei der  
Textilwäsche und/oder der Textilwäschevor- oder Textilwäsche-  
nachbehandlung aufbringt.
- 40 16. Verfahren zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Ver-  
blassung der Farbe, dadurch gekennzeichnet, daß man  
Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel  
(I) gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 12 auf textiles Material  
bei der Textilausrüstung aufbringt.

17. Verfahren zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Ver-  
blässung der Farbe, dadurch gekennzeichnet, daß man  
Verbindungen (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen For-  
mel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 12 auf textiles Ma-  
5 terial bei der Textilwäsche und/oder der Textilwäschevor-  
oder Textilwäschenachbehandlung aufbringt.
18. Verfahren zur Erhöhung des UV-Schutzfaktors UPF von textilem  
Material, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen (A)  
10 mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) gemäß den  
Ansprüchen 1 und 4 bis 12 auf textiles Material bei der Tex-  
tilausrüstung aufbringt.
19. Verfahren zur Erhöhung des UV-Schutzfaktors UPF von textilem  
15 Material, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen (A)  
mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I) gemäß den  
Ansprüchen 1 und 4 bis 12 auf textiles Material bei der  
Textilwäsche und/oder der Textilwäschevor- oder Textilwäsche-  
nachbehandlung aufbringt.
20. Textilwaschmittel-Formulierung, enthaltend 0,01 bis 20 Gew.-%  
mindestens einer Verbindung (A) mit Struktureinheiten der  
allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 12  
neben den sonstigen üblichen Bestandteilen.
21. Textilwäschevor- und Textilwäschenachbehandlungs-Formulie-  
25 rung, enthaltend 0,01 bis 40 Gew.-% mindestens einer Ver-  
bindung (A) mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I)  
gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 12 neben den sonstigen  
üblichen Bestandteilen.
22. Textilwäschevor- und Textilwäschenachbehandlungs-Formulierung  
nach Anspruch 20, enthaltend weiterhin 1 bis 50 Gew.-% eines  
35 oder mehrerer kationischer Tenside aus der Gruppe der quartä-  
ren Diesterammoniumsalze, der quartären Tetraalkylammonium-  
salze, der quartären Diamidoammoniumsalze, der Amidoaminoe-  
ster und der Imidazoliniumsalze.
23. Verbindungen (A'), die die allgemeine Formel (IIa)

40

45



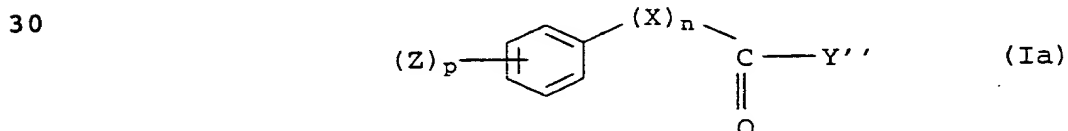


aufweisen, in der

- Y' für den Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder gemischt aliphatisch-aromatischen Gruppierung mit einer mittleren Molmasse ( $M_w$ ) bis zu 100.000.000 steht, welche mindestens  $m'$  primäre und/oder sekundäre Aminogruppen oder zusammen mindestens  $m'$  primäre und/oder sekundäre Aminogruppen und Hydroxylgruppen aufweist, die zur Ausbildung von Amid- bzw. Esterbindungen mit der Struktureinheit (I) befähigt sind, wobei die genannte Gruppierung auch an in den Verbindungen (IIa) vorhandenen tertiären und/oder noch vorhandenen freien primären und/oder sekundären N-Atomen quaterniert sein kann,
- $m'$  eine Zahl von 1 bis 200 bezeichnet, wobei die Anzahl  $m$  der Struktureinheiten (I) 10 bis 100 % von  $m'$  ausmacht, mit der Maßgabe, daß jedoch mindestens eine Struktureinheit (I) in den Verbindungen (II) vorhanden ist,

und die Variablen X, Z, n und p die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

24. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen (A'), die die allgemeine Formel (IIa) aufweisen, gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß man Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel (Ia)



- 35 in der Y'' für eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, ein Halogenatom eine gegebenenfalls ein oder zwei C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen tragende Aminogruppe oder eine Hydroxylgruppe steht und die übrigen Variablen die oben genannten Bedeutung haben,
- 40

- oder Vorstufen von Carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel (Ia), in der die für die UV-Absorption verantwortliche Struktureinheit erst in einem nachfolgenden Umsetzungsschritt ausgebildet wird,
- 45

mit den Y' zugrundeliegenden Verbindungen unter Ausbildung der entsprechenden Carbonsäureamid- und/oder Carbonsäure-ester-Strukturen umgesetzt und gegebenenfalls anschließend in den Verbindungen (IIa) vorhandene tertiäre und/oder noch vor-  
5 handene primäre und/oder sekundäre N-Atome teilweise oder vollständig quaterniert.

25. Textiles Material, enthaltend mindestens eine Verbindung (A) mit mindestens einer Struktureinheit der allgemeinen For-  
10 mel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 4 bis 12.

15

20

25

30

35

40

45